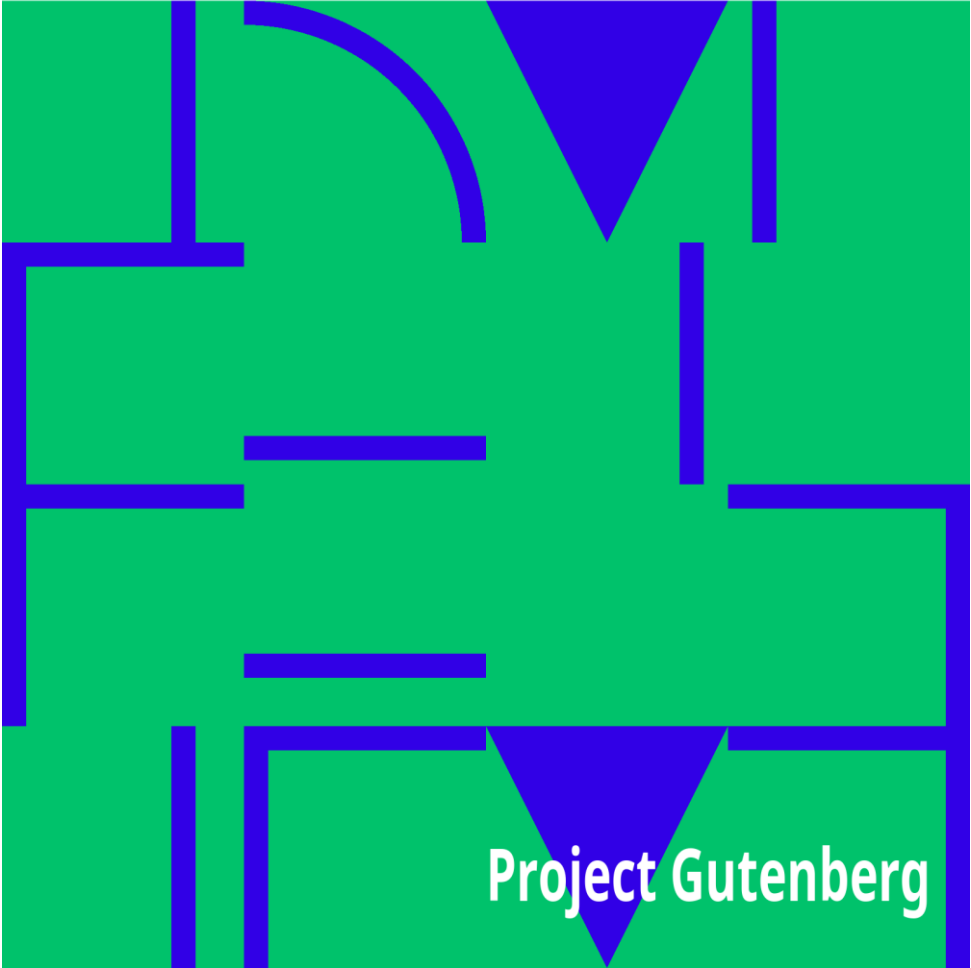


История фосфора

Эдуард Фарбер

History of Phosphorus

Eduard Farber



Project Gutenberg

Электронная книга проекта Гутенберга по истории фосфора

Эта электронная книга предназначена для использования любым человеком в любой точке Соединенных Штатов и большинства других частей мира бесплатно и практически без каких-либо ограничений. Вы можете скопировать его, раздать или повторно использовать в соответствии с условиями лицензии Project Gutenberg, прилагаемой к этой книге, или онлайн по адресу www.gutenberg.org. Если вы находитесь за пределами Соединенных Штатов, вам необходимо ознакомиться с законами страны, в которой вы находитесь, прежде чем использовать эту электронную книгу.

Название: История фосфора

Автор: Эдуард Фарбер

Дата выхода: 20 сентября 2010 г. [Электронная книга № 33766]

Последнее обновление: 7 января 2021 г.

Язык: Английский

В титрах: Продюсерами выступили Крис Карноу, Джозеф Купер, Луиза Паттисон и команда онлайн-редакторов по адресу <https://www.pgdp.net>

*** НАЧАЛО ПРОЕКТА ЭЛЕКТРОННОЙ КНИГИ ГУТЕНБЕРГА "ИСТОРИЯ ФОСФОРА" ***

Примечания переписчика

Это статья 40 из бюллетеня 240 Национального музея США Смитсоновского института, включающая статьи 34-44, которые также будут доступны в виде полной электронной книги.

Первый материал, введение и соответствующие указатели из Бюллетеня включены в каждую электронную книгу на одной бумаге.

Исправления типографских ошибок подчеркнуты вот так. Наведите курсор мыши, чтобы просмотреть исходный текст.

СМИТСОНОВСКИЙ ИНСТИТУТ НАЦИОНАЛЬНЫЙ МУЗЕЙ США БЮЛЛЕТЕНЬ 240



СМИТСОНОВСКИЙ ИНСТИТУТ

МУЗЕЙ ИСТОРИИ И ТЕХНОЛОГИЙ

Материалы Музея истории и техники

Статьи 34-44

По науке и технике

СМИТСОНОВСКИЙ ИНСТИТУТ · ВАШИНГТОН, ОКРУГ Колумбия, 1966

Публикации Национального музея США

Научные публикации Национального музея США включают две серии: "Труды Национального музея США" и "Бюллетень Национального музея США".

В этих сериях Музей публикует оригинальные статьи и монографии, посвященные коллекциям и работе входящих в его состав музеев — Музея естественной истории и Музея истории и технологий, — в которых излагаются недавно приобретенные факты в области антропологии, биологии, истории, геологии и технологии. Экземпляры каждой публикации распространяются среди библиотек, культурных и научных организаций, а также среди специалистов и других лиц, интересующихся различными темами.

Материалы, начатые в 1878 году, предназначены для публикации в отдельном виде более коротких статей из собрания Музея естественной истории. Они собраны в тома размером в октаво, причем дата публикации каждой статьи указана в оглавлении тома.

В серии Бюллетеней, первая из которых была выпущена в 1875 году, появляются более длинные отдельные публикации, состоящие из монографий (иногда в нескольких частях) и томов, в которых собраны работы по смежным темам. Бюллетени имеют размер октаво или кварто, в зависимости от потребностей презентации. С 1902 года статьи, относящиеся к ботаническим коллекциям Музея естественной истории, публикуются в серии бюллетеней под заголовком "Материалы Национального гербария США", а с 1959 года в бюллетенях, озаглавленных "Материалы Музея истории и технологии", собраны более короткие статьи, относящиеся к коллекциям и исследованиям этого музея.

Настоящее собрание материалов, статьи 34-44, включает бюллетень 240. Каждая из этих статей ранее публиковалась отдельно. Год публикации указан на последней странице каждой статьи.

Фрэнк А. Тейлор,
директор Национального музея США

Материалы Музея истории и технологий: Статья 40

История фосфора

Эдуард Фарбер

ЭЛЕМЕНТ ИЗ ЖИВОТНЫХ И РАСТЕНИЙ [178](#)

РАННЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ [181](#)

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ [182](#)

ФОСФАТЫ КАК ПИТАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ РАСТЕНИЙ [185](#)

ОТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ К ОРГАНИЧЕСКИМ ФОСФАТАМ [187](#)

ФОСФАТИДЫ И ФОСФАГЕНЫ [189](#)

Эдуард Фарбер

ИСТОРИЯ ФОСФОРА

“Холодный свет”, производимый фосфором, привел к тому, что его долгое время считали чудодейственным химическим веществом после его открытия, примерно в 1669 году. За прошедшие три столетия было обнаружено множество других химических чудес, но фосфор сохраняет особую ауру универсального значения в химии. Многие исследователи занимались этим элементом и его разнообразными химическими соединениями. От этих усилий можно ожидать дальнейшего просвещения и проникновения в суть законов природы.

История фосфора - это не только крупная драма в истории химии; она также иллюстрирует на впечатляющем примере рост этой науки благодаря открытию связей между, казалось бы, несвязанными явлениями и постоянному взаимодействию между фундаментальной наукой и поиском практического применения.

Автор: Эдуард Фарбер - профессор-исследователь Американского университета в Вашингтоне, округ Колумбия, и был связан со Смитсоновским институтом в качестве консультанта по химии.

Когда почти три столетия назад был открыт фосфор, это считалось чудом. Единственным событием, вызвавшим подобные эмоции, было открытие радия более двух столетий спустя. Восторг по поводу *Phosphorus igneus, Icy Noctiluca* Бойла, постепенно сменился химическими исследованиями. Тем не менее, если бы мы оставили место эмоциям в исследованиях, мы все еще могли бы быть взволнованы чудесным веществом, которое химические и биологические исследования продолжают считать жизненно важным. Это основное питательное вещество для растений, важная часть нервного и мозгового вещества, решающий фактор в работе мышц и росте клеток, а также компонент быстродействующих, мощных ядов. Важность фосфора постепенно признавалась, и средства, с помощью которых это происходило, характерны и сходны с другими достижениями в истории науки. Эта статья была написана для того, чтобы обобщить эти различные средства, которые привели к очень сложным путям настоящего исследования.

Элемент из Животных и растений

В 1669 году было немного поздно искать философский камень, но именно в ходе таких поисков был открыт фосфор. Вильгельм Хомберг (1652-1715) описал это следующим образом: Бранд, “человек малоизвестный, низкого происхождения, со странной и таинственной природой во всем, что он делал, нашел эту светящуюся материю, когда искал что-то другое. По профессии он был стеклодувом, но бросил ее, чтобы освободиться для поиска философского камня, которым был поглощен. Вбив себе в голову, что секрет философского камня заключается в приготовлении мочи, этот человек работал всевозможными способами и очень долго, ничего не находя. Наконец, в 1669 году, после сильной перегонки мочи, он обнаружил в реципиенте светящееся вещество, которое с тех пор было названо фосфором. Он показал его некоторым своим друзьям, среди них мистеру Кункелю”.^[1]

Ни название, ни само явление на самом деле не были новыми. Органические фосфоресцирующие материалы были известны Аристотелю, а литофосфор был предметом книги, опубликованной в 1640 году, основанной на открытии, сделанном сапожником Виченцо Кашьяроло на склоне горы недалеко от Болоньи в 1630 году.^[2] Было ли новым вещество, которое Брэнд показывал своим друзьям? Иоганн Готфрид Леонхарди цитирует книгу 1689 года, в которой автор Клетвич утверждает, что этот фосфор уже был известен Фернелиусу, придворному врачу короля Франции Генриха II (1154-1189).^[3] К тому же периоду относится “*Ordinatio Alchid Bechil Saraceni philosophi*”, в котором Фердинанд Хефер описал перегонку мочи с глиной и углеродсодержащим материалом и полученный продукт, названный *escarbuncle*.^[4] Стоило бы поискать этот источник; хотя Bechil по-прежнему оставался бы совершенно неудачным предшественником, кажется странным, что при всех дистилляциях произвольных смесей условия до 1669 года никогда не должны были быть подходящими для образования и наблюдения фосфора.



Рисунок 1. Алхимик открывает фосфор. Картина Джозефа Райта (1734-1779) из Дерби, Англия.

По крайней мере, для современников Бренда это открытие было новым и захватывающим. Философ Готфрид Вильгельм фон Лейбниц (1646-1716) считал достаточно важным посвятить часть своего времени (между работой библиотекарем в Ганновере и Вольфенбюттеле, усилиями по воссоединению протестантской и католической церкви и обязанностями тайного советника в том, что мы бы назвали Министерством юстиции) истории фосфора. Этот друг Гюйгенса и Бойля пытался доказать, что Кункель не имел права заявлять о своем открытии лично.[5] С тех пор было показано, что Иоганн Кункель (1630-1703) действительно разработал метод, который ни Бранд, ни его друг Крафт не хотели раскрывать. Бойл также самостоятельно разработал метод, опубликовал его и проинструктировал Готфрида Ханквица по этой технике. Позже Жан Хелло (1685-1765) дал скрупулезное описание деталей и длинный обзор литературы.[6]



Рисунок 2. Кухонная печь, 1869 год. На рисунке изображен поперечный разрез передней части печи, показывающий одну из 36 реторт, приемники для дистиллята и пространство на верхнем этаже, используемое для выпаривания смеси кислого раствора фосфата кальция и угля. (According to Anselme Payen, *Précis de Chimie industrielle*, Paris, 1849; reproduced from Hugo Fleck, *Die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen*, Vieweg, Braunschweig, 1862, page 80 of volume 2, 2nd group, of P. Bolley's *Handbuch der chemischen Technologie*.)

Для получения фосфора в мочу добавляли значительную долю угля (рассматриваемого как разновидность флогистона), предварительно загущенного выпариванием и предпочтительно после гниения, и смесь нагревали до максимально достижимой температуры. Было очевидно, что флогистон входил в состав продукта дистилляции. Оставался открытым вопрос, был ли этот продукт получен *de novo*. В своем исследовании, проведенном с 1743 по 1746 год, Андреас Сигизмунд Маргграф (1709-1782) дал ответ. Он обнаружил новое вещество в семенах съедобных растений и пришел к выводу, что оно попадает в организм человека через растительную пищу, чтобы позже выводиться с мочой. Он не убедил всех химиков своими рассуждениями. В 1789 году Маккер писал: “Есть некоторые, кто даже в это время придерживается мнения, что

фосфорная ("phosphorische") кислота образуется сама в организме животных, и кто считает это "анималистической кислотой".[7]

Хотя Маргграф был более продвинут в своих аргументах, чем эти химики, все же он был дитем своего времени. Люминесцентное и горючее, почти воскоподобное вещество произвело на него сильное впечатление. "Свои мысли о неожиданном возникновении света и огня из воды, мелкой земли и флогистона я оставляю для описания позже". Эти мысли зашли так далеко, что связали новое чудо с алхимическими сказками о чудесах. Когда Маргграф использовал "эфирную соль мочи", также называемую *sal microcosmicum*, и примешивал к ней хлорид серебра ("роговое серебро") для перегонки фосфора, он ожидал "частичного превращения серебра флогистонем и добавления мелкой стекловидной земли, но никаких следов более благородного металла не появилось".[8]

Роберт Бойль уже обнаружил, что при горении фосфора образуется кислота. Он определил ее по вкусу и по влиянию на окрашенные растительные экстракты, служащие "индикаторами". Ханквич[9] описал методы получения этой кислоты, а Маргграф показал ее химические особенности. Они не обязательно определяли фосфор как новый элемент. В то время это было не так важно, как строить догадки об аналогиях с известными веществами. В основе всех его уникальных характеристик лежала аналогия фосфора с серой. Подобно сере, фосфор может гореть двумя различными способами, либо медленно, либо более интенсивно, и образовывать две разные кислоты. Следовательно, аналогию можно расширить, чтобы объяснить результаты в обеих группах одинаковым образом. В процессе горения горючий компонент удаляется, и кислота, первоначально соединенная с горючим, высвобождается. Следует ли проводить аналогию дальше, оставалось сомнительным, хотя некоторое время сохранялось некоторое подозрение, что фосфорная кислота на самом деле может быть модифицированной серной кислотой. Аналогии и подозрения, подобные этим, были необходимы для постановки новых вопросов и стимулирования новых экспериментов. Они приведены здесь из-за их важной позитивной ценности в историческом развитии, а не с целью показать, насколько неправы были эти химики с нашей точки зрения, точки зрения, которую они помогли создать.

Широко распространенный интерес к сжиганию серы и фосфора, естественно, привлек внимание Лавуазье. В своем первом томе "*Физических и химических знаний*" (1774) он посвятил 20 страниц своим экспериментам с фосфором. Он усилил их несколько лет спустя[10], когда он объяснил горение сочетанием фосфора с "в высшей степени пригодной для дыхания" частью воздуха. В *Методической номенклатуре* 1787 года в столбце "неразложившиеся вещества" сера указана как "сернистый радикал", а фосфор, соответственно, как "фосфорический радикал". Теперь показано, что кислоты представляют собой соединения "неразложившихся" радикалов, что является полным переворотом к предыдущей концепции этого соотношения. Часть старой аналогии сохранилась в том, что касается кислот: серная кислота соответствует фосфорной; сернистая кислота соответствует фосфорной кислоте с меньшим содержанием кислорода, чем в первой.[11]

Раннее Использование

В 18 веке фосфор был дорогостоящим материалом. Его производили в основном для демонстрации и удовлетворения любопытства. Гийом Франсуа Руэль (1703-1770)

продемонстрировал этот процесс в своих лекциях, и, как сообщает Маккер, ему “очень часто” это удавалось.[12] Роберту Бойлу пришла в голову идея использовать фосфор в качестве источника света для подводных ныряльщиков.[13] Столетие спустя были проданы “лампы мгновенного действия” с расплавленным фосфором в качестве “воспламенителя”, но они оказались громоздкими и ненадежными.[14] Поскольку белый фосфор очень ядовит, активное развитие его использования в спичках произошло только после того, как превращение белой модификации в красную было изучено Эмилем Коппом (1844), Вильгельмом Хитторфом (1824-1914) и, в его практическом применении, Антоном Шреттером (1802-1875).[15]

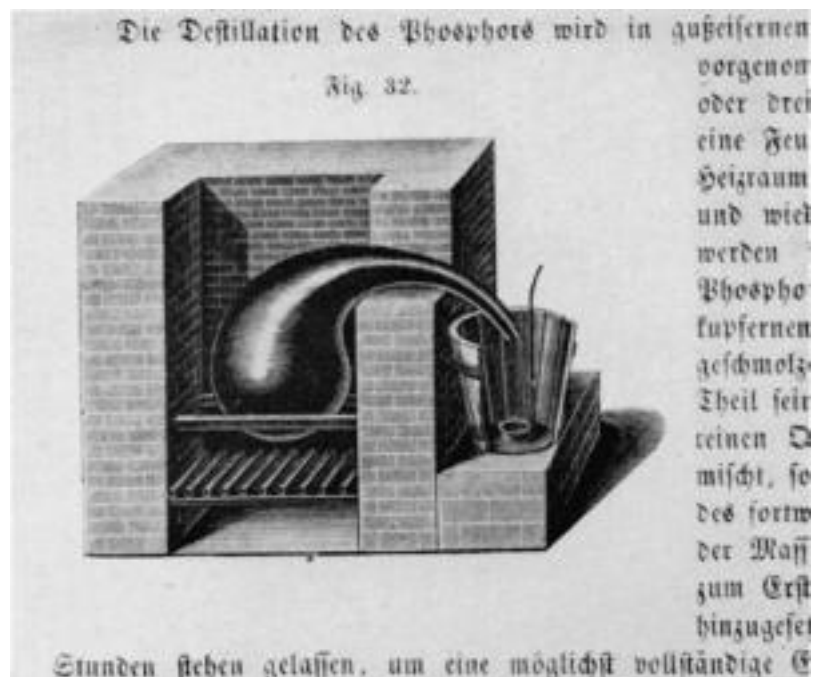


Рисунок 3.—Дистилляционный аппарат (1849 г.) для очистки неочищенного фосфора. Неочищенный фосфор смешивают с песком под струей горячей воды, охлаждают, сливают и засыпают в реторту. Выходное отверстие реторты диаметром не менее 6 см частично погружено в воду, содержащуюся в ведре. В небольшую посудину, изготовленную из свинца, с железной ручкой поступает дистиллированный фосфор. (From Hugo Fleck, *Die Fabrikation chemischer Produkte ...* страница 90.)

Однако самое интересное раннее применение было в медицине. Неудивительно, что в то время искали именно такое применение. Любой новый материал немедленно становился надеждой больного человечества — и стремящихся изобретателей.[16] Фосфор назначался в линиментах с жирными маслами или в виде раствора в спирте и эфире для наружного и внутреннего применения. Некий доктор Крамер нашел его эффективным против эпилепсии и меланхолии (1730). Профессор Хартманн рекомендовал его против судорог.[17] Однако при растущем производстве фосфора для спичек рабочие испытали на себе ядовитое воздействие. На заводе "Блэк энд Белл" в Стратфорде этого удалось избежать, вдыхая скипидар. Были проведены эксперименты на собаках, чтобы показать, что отравление фосфором можно вылечить с помощью скипидарного масла.[18]



Рисунок 4. Устройство для преобразования белого фосфора в красную аллотропную форму, 1851 год. Повторно дистиллированный фосфор нагревают в стеклянном или фарфоровом сосуде (g), который окружен песчаной ванной (e) и металлической ванной (b). Сосуд (j) заполнен ртутью и водой; вместе с клапаном (k) он служит предохранительным устройством. Спиртовая лампа (l) сохраняет трубку в тепле, предотвращая засорение затвердевшими парами. Из-за содержания фосфористого водорода за операцией, проводимой при температуре 260 ° С, приходилось наблюдать очень внимательно. (Согласно Артуру Олбрайту, 1851; воспроизведено по книге Хьюго Флека, "Химическое производство ...", стр. 112.)

Химический состав фосфорных кислот

В длинной статье о фосфоре Эдмонд Уилм писал в 1876 году: "В течение столетия моча была единственным источником получения фосфора. После того, как Ган в 1769 году признал присутствие фосфорной кислоты в костях, Шееле указал процедуру получения из них фосфора." [19] На самом деле, Ган сначала использовал хартсхорн (*Cornu cervi ustum*), и Шееле сомневался, пока не проверил это сам, что его уважаемый друг был прав. Несколько лет спустя Шееле исправил предположение Гана о том, что *sal microcosmicum* была солью аммиака; вместо этого это "третичная нейтральная соль, состоящая из фиксированной щелочной минерализации (то есть натрия), летучей щелочи и фосфорокислоты". [20]

Спустя годы после 1770 года фосфор был обнаружен в костях и многих других частях различных животных. Обработка серной кислотой разлагала эти материалы до твердого остатка и растворяла фосфорную кислоту. Многие соли этой кислоты были получены в кристаллической форме. Термостойкость считалась одной из выдающихся характеристик фосфорной кислоты.

Однако теперь, в процессах сушки и нагревания определенных фосфатов, стало ясно, что могут быть получены три вида фосфорных кислот: *орто*, *пиро* и *мета*.

Берцелиус привел эти кислоты в качестве примеров соединений, которые являются ИЗОМЕРНЫМИ. Это слово было предназначено для обозначения соединений, которые содержат одинаковое количество атомов одних и тех же элементов, но скомбинированных по-разному, что объясняет их различные химические свойства и кристаллические формы. Именно в 1830 году Берцелиус выдвинул эту сопутствующую концепцию, ИЗОМОРФИЗМ, который заключался в том, чтобы собрать все случаи одинаковой кристаллической формы в соединениях, в которых одинаковое количество атомов различных элементов соединено одинаковым образом. Вместе эти две концепции изомерии и изоморфизма, по-видимому, охватывают все известные исключения из простейшего предположения относительно специфичности и химического состава.

Однако всего несколько лет спустя Томас Грэм (1805-1869) доказал, что три фосфорные кислоты не являются изомерными. Он использовал соотношение 2р к 5о в оксиде, которое Берцелиус считал оправданным, по крайней мере, до тех пор, пока “не будет достаточно доказан пример обратного”.^[21] Совершенствуя методы Гей-Люссака (1816) и нескольких других исследователей, Грэм охарактеризовал три фосфорные кислоты как “терфосфат, бифосфат и фосфат воды”. На самом деле, это была неправильная терминология для того, что он имел в виду и сформулировал как тригидрат, бигидрат и моногидрат оксида фосфора. В его манере написания формул каждая точка над символом элемента должна была обозначать атом кислорода; таким образом, он написал:

... ::

$\text{H}^3 \text{P} \text{H}^2 \text{P}$ и $\text{H} \text{P}$.^[22]

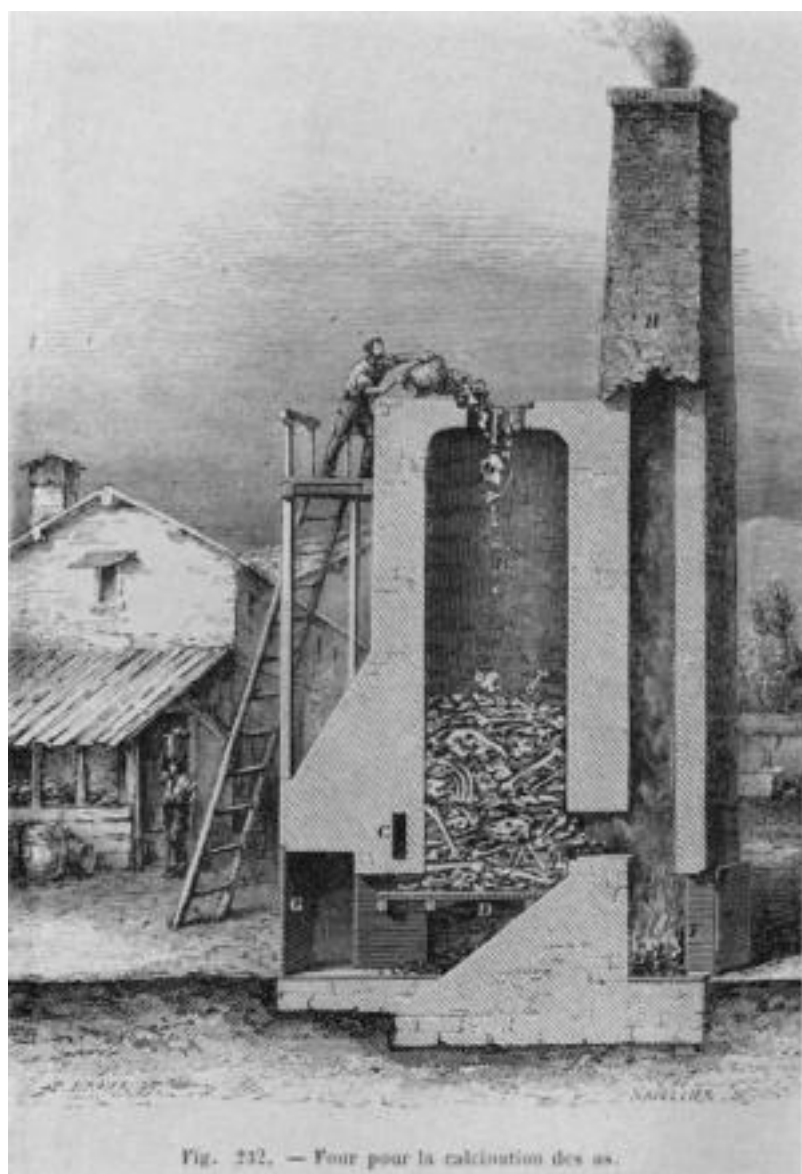
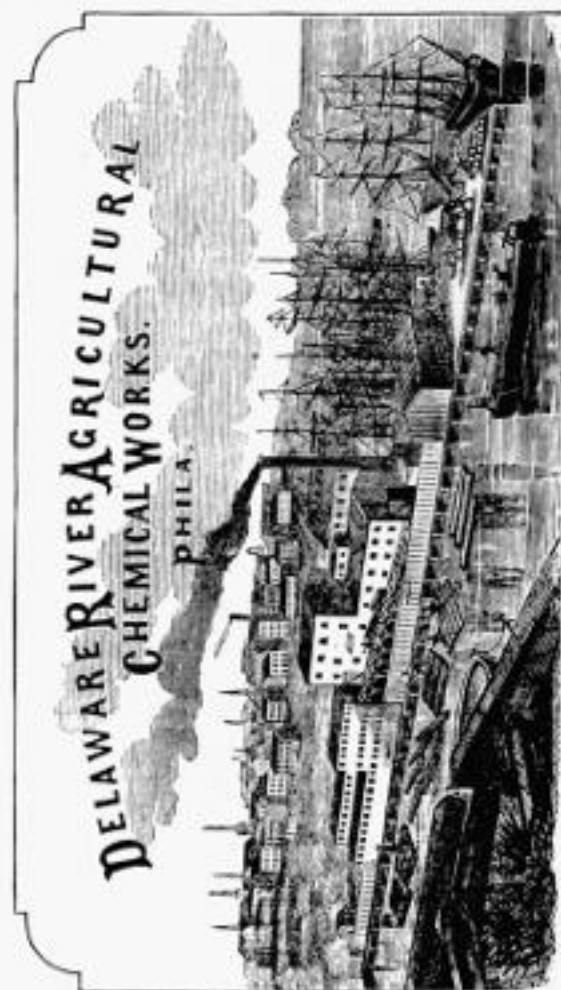


Рисунок 5. Печь для обжига костей, около 1870 года. “Операция проводится в печи довольно высокой мощности, такой, как показано на рисунке.... Свежие кости бросают в верхнюю часть печи В. Сначала зажигается топливо в камере F и определенное количество костей сжигается на решетке D. Когда эти кости хорошо прогорают, печь постепенно заполняется костями, и горение поддерживается само собой без добавления другого топлива. Круглая галерея, С, окружает дно печи и отводит продукты сгорания в дымоход, Н. Обожженные кости извлекаются через нижнее отверстие, G, путем удаления прутьев решетки В.” (Перевод описания из Фигье, *Merveilles de l'industrie*, том 3, 1874, стр. 537.)

BAUGH'S RAW BONE SUPER-PHOSPHATE,



The Great Substitute for Peruvian Guano!
CHEAP, ACTIVE AND PERMANENT.

Рисунок 6. - Реклама с видом завода по производству суперфосфата около 1867 года. (Из книги Э. Т. Фридли "Филадельфия и ее производители в 1867 году", стр. 288.)



Рисунок 7. Добыча твердых фосфатов во Флориде. (Из книги Кэрролла Д. Райта "Фосфатная промышленность Соединенных Штатов", шестой специальный отчет Комиссара труда, Правительственная типография, Вашингтон, 1893 г., лист, обращенный к странице 43.)

Грэм пришел к такому пониманию фосфорных кислот благодаря своим предыдущим исследованиям "Алкоатов, определенных соединений солей и спирта, аналогичных гидратам" (1831). Либих начал с аналогий, которые он увидел с определенными органическими кислотами, когда он сформулировал фосфорные кислоты с постоянной долей воды (ок.) и различными пропорциями "фосфорной кислоты" (Р) следующим образом:

2 Р 3 аq. фосфорная кислота

3 Р3 ак. пирофосфорная кислота

6 порций 3-й метафосфорной кислоты.

Соли образуются, когда "основа", то есть оксид металла, заменяет воду. Когда кислый сульфат калия нейтрализуется натриевым основанием, кислотно-соляная смесь распадается на глауберову соль и сульфат калия, что доказывает, что кислотно-соляная смесь представляет собой смесь нейтральной соли с ее кислотой. Натриево-кислотный фосфат ведет себя совершенно иначе. После нейтрализации "основанием" калия (гидроксидом) соль не расщепляется; получается однородный натриево-калиевый фосфат. Следовательно, фосфорная кислота действительно трехосновная![\[23\]](#)

Этот результат позже был подтвержден, но аналогия, с помощью которой он был получен, была очень слабой, а в некоторых частях совершенно неверной.

Кислоты из двух низших оксидов фосфора также рассматривались как трехосновные. Адольф Вурц (1817-1884) сформулировал их в 1846 году в соответствии с теорией химических типов:

(PO) . . .

O³ фосфорная кислота

H³

(PHO) . .

O² фосфорная кислота

H²

(PH²O) .

O гипофосфорная кислота.[\[24\]](#)

H

Дальнейшие доказательства этого состава были найдены при изучении сложных эфиров, образующихся при реакции кислот со спиртами.

Среди аналогий и обобщений, которыми были подкреплены исследования по фосфорной кислоте и в результаты которых они внесли полную лепту, была новая теория кислот. Не кислород, общий подкислитель Лавуазье, а химически активный водород определяет характер кислот. В этом кратком обзоре, кажется, достаточно просто упомянуть об этой связи, не описывая ее подробно.

Изучение фосфорных кислот привело к появлению важных новых концепций в теоретической химии. Открытие многоосновности было распространено на другие кислоты и сформировало модель, которая помогла распознать полифункциональность в других соединениях, таких как спирты и амины. Водородная теория кислот была фундаментальной для дальнейшего прогресса. В другом измерении особенно интересно видеть, что крупномасштабные приложения последовали почти немедленно и непосредственно из нового теоретического понимания. Первое и важнейшее из этих применений было в сельском хозяйстве.

Фосфаты как питательные вещества для растений

Через сто лет после открытия “холодного света” было установлено присутствие фосфора в растениях и животных, и была установлена его форма как соединения фосфорной кислоты. Эти знания имели мало практического эффекта, пока “природа” кислоты в ее различных формах не была объяснена в работах Томаса Грэма. С этого началось значительное техническое развитие.

Примерно в то же время (1833) герцог Ричмондский доказал, что питательная ценность костей заключается не в желатине и не в кальции, а в фосфорной кислоте. Таким образом, он подтвердил то, что сказал Теодор де Соссюр в 1804 году: “у нас нет оснований полагать”, что растения могут существовать без фосфора. Поначалу фермер, сам того не подозревая, получал этот элемент с помощью органических удобрений, которые он использовал: навоза, экскрементов, костей и рогов. Теперь, когда ценность фосфора известна, начались поиски минеральных фосфатов для применения в качестве удобрений. Жан Батист Буссингот (1802-1887), агрохимик из Лиона, отправился в Перу, чтобы увидеть залежи гуано. Гарсиласо де ла Вега (ок. 1540 - ок. 1616) отметил в своей “Истории Перу” (1604), что гуано использовалось инками в качестве удобрения. Двести лет спустя Александр фон Гумбольдт возродил эти знания, а Хамфри Дэви написал о пользе гуано для почвы. Тем не менее, применение этого удобрения развивалось очень медленно, пока Юстус Либих не воспел его хвалу. Импорт в Англию вырос и намного превысил импорт во Францию, куда в период с 1857 по 1867 год ежегодно поступало около 50 000 тонн.

Другой значительный прогресс в использовании фосфатных питательных веществ для растений начался с рекомендации Либиха (1840) обрабатывать кости серной кислотой для солюбилизации. Эта идея была не совсем новой; с 1832 года в Праге велось производство “суперфосфата” из костей и серной кислоты. В Ротамстеде в 1842 году Джон Беннет Лоус получил патент на производство суперфосфата. За ними последовали другие производства в Англии, которые были успешными, хотя Джеймс Маспратт (1793-1886) из Newton потерял много времени и “несколько тысяч фунтов стерлингов” на идее Либиха о “минеральном удобрении”.



Рисунок 8.—Земля Флориды-добыча фосфатов из гальки. (От Кэрролла Д. Райта, *Фосфатная промышленность Соединенных Штатов ...*, листовая сторона, стр. 58.)

Было достаточно сложно установить эффективность костей и искусственно полученных фосфатов в стимулировании роста растений в особых почвенно-климатических условиях; поэтому вопрос о действии фосфатов на растущее растение в то время даже не был серьезно сформулирован. Положительный эффект был достаточно очевиден, чтобы увеличить использование фосфатов в качестве питательных веществ для растений и привлечь новые источники поставок. Активные разработки в области добычи и переработки фосфатов начались в Южной Каролине в 1867 году и во Флориде в 1888 году.[25]

В ответ большее внесение фосфатов в почву стимулировало расширение исследований условий и реакций, протекающих в сложных и изменяющихся композициях, называемых почвой. Открытия бактериологов ясно показали, что физика и химия должны быть дополнены биологией для реального понимания действия удобрений. Например, после 1900 года Юлиус Стокласа (1857-1936) указал, что бактериальное действие в почве растворяет нерастворимые в воде фосфаты и делает их доступными для растений.[26]

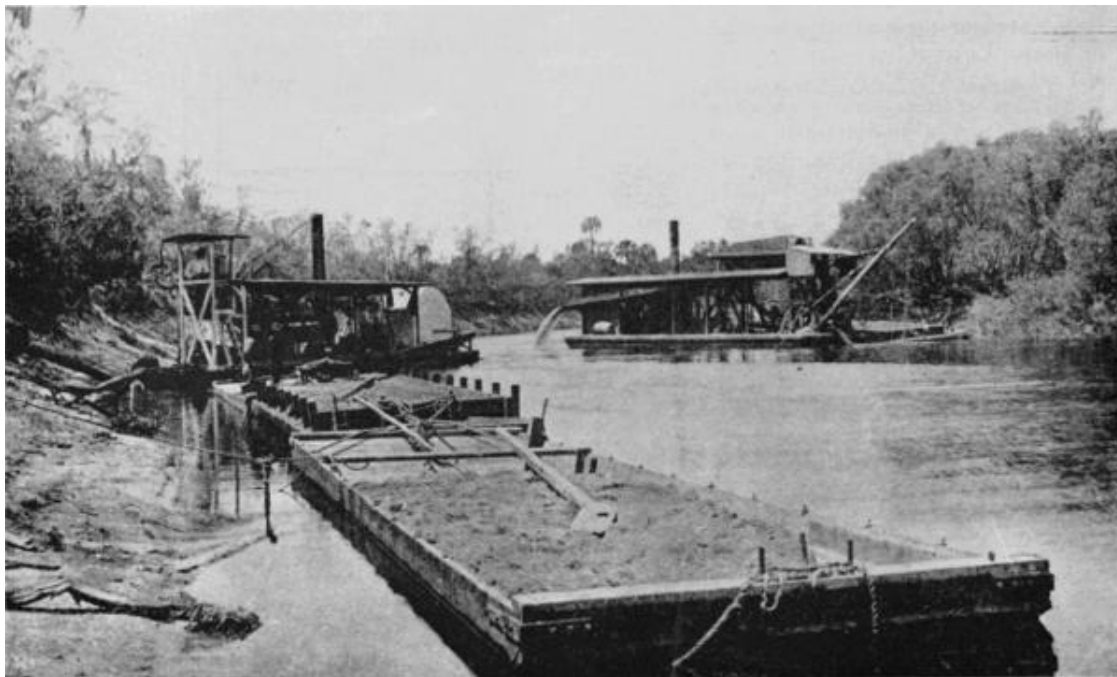


Рисунок 9.— Река Флорида-добыча фосфатов из гальки. (От Кэрролла Д. Райта, *Фосфатная промышленность Соединенных Штатов ...*, листовая обложка, стр. 64.)

Понимание важности фосфора в организмах, особенно со времен Либиха, нашло отражение в работах Фридриха Ницше (1844-1900). Этот “переоценщик всех ценностей”, скромно сказавший о себе: “Я динамит!”, однажды объяснил человеческие темпераменты как обусловленные содержащимися в них неорганическими солями: “Различия в темпераментах, возможно, в большей степени вызваны различным распределением и количеством неорганических солей, чем всем остальным. У людей с желчью слишком мало сульфата натрия, у меланхоликов не хватает сульфата калия и фосфата; у флегматиков слишком мало фосфата кальция. У мужественных натур избыток фосфата железа”. (См. том 12 *Сочинений Ницше*, изд. Naumann-Kröner, Leipzig, 1886.) В этой странной связи неорганических солей с человеческими

темпераментами особенно интересна роль фосфата железа как фактора мужества. К какому бы выводу пришел современный философ, если бы он проследил за развитием понимания состава и функций сложных фосфатных соединений в организмах?

От неорганических к органическим фосфатам

К середине 19 века был установлен источник фосфора в природных фосфатах и химический состав продуктов его окисления. Основная трудность, которую предстояло преодолеть, заключалась в том, что эти продукты окисления существовали в очень многих формах, не только в нескольких стадиях окисления, но, кроме того, в виде скоплений и конденсаций фосфорных кислот. Как только была выяснена фундаментальная химия этих кислот, внимание химиков и физиологов переключилось на задачу определения фактического состояния, в котором соединения фосфора присутствовали в организмах. Это был большой шаг вперед, когда было показано, что растения нуждаются в фосфатах в почве. Это привело к следующему вопросу, касающемуся материалов в организме растения, для производства которых использовались фосфаты и в которые они были включены. Точно так же знание о том, что животные получают фосфаты из переваренной растительной пищи, на следующем этапе научного исследования потребовало получения информации о природе фосфатов, получаемых из этого источника.

Метод, использованный в этом исследовании, заключался в том, чтобы подвергнуть анатомически разделенные части организмов химическому разделению. Средства для такого разделения должны были быть более щадящими, чем сильное нагревание и разрушительные химические вещества, которые до того времени считались адекватными. Интерпретация новых результатов, естественно, основывалась на общем прогрессе химии, разработке новых методов выделения малостабильных веществ, новых концепций, касающихся расположения атомов в молекулах, и нового оборудования для измерения скорости их изменения.

(No Model.)

T. PARKER.
ELECTRICAL FURNACE.

No. 482,586.

Patented Sept. 13, 1892.

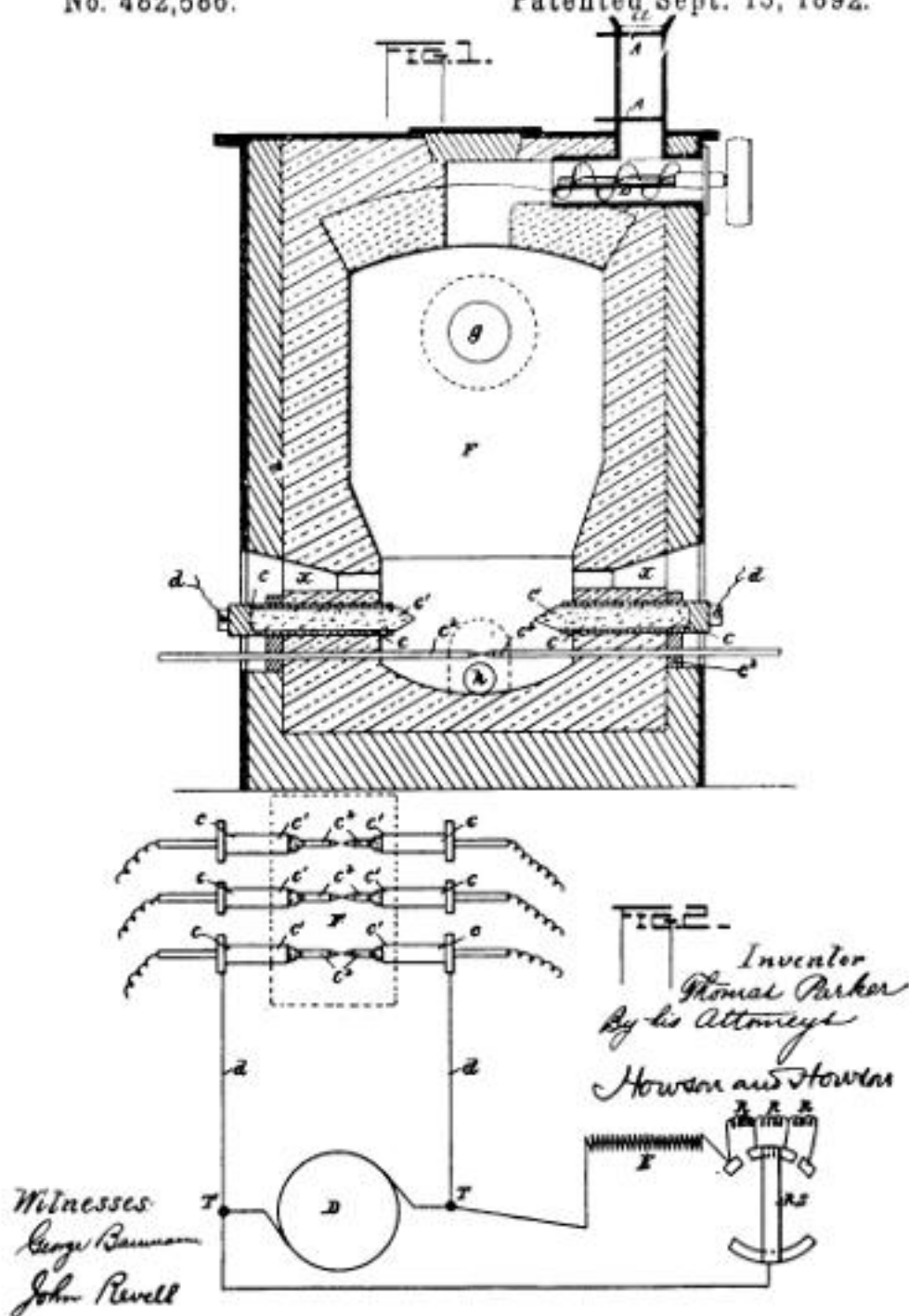


Рисунок 10. Электрическая печь для производства элементарного фосфора, изобретенная Томасом Паркером из Ньюбриджа, Англия, и приписанная к корпорации Electric Construction из того же места. Рисунок является частью патента США 482,586 (13 сентября 1892 г.). Печь была запатентована в Англии 29 октября 1889 года (№ 17 060); во Франции 23 июня 1890 года (№206

566); в Германии 17 июня 1890 года (№ 55 700); и в Италии 23 октября 1890 года (№ 431). Следующее объяснение цитируется из патента США:

Рисунок 1 [показан здесь] представляет собой вертикальный разрез печи, а фиг. Рис. 2 - схема, иллюстрирующая средства регулирования электродвижущей силы или величины тока, проходящего через печь.

F - печь, содержащая шихту, подлежащую обработке. Она имеет впускной бункер на уровне направляющими AA, с помощью которых можно подавать шихту, не открывая сообщение между внутренней частью печи и наружным воздухом.

B - шнековый конвейер, с помощью которого шихта подается вперед в печь.

cc представляют собой электроды, состоящие из блоков, цилиндров или чего-либо подобного из углерода, закрепленных в металлических гнездах cc, к которым прикреплены провода электрической цепи d от динамо-машины D. Ток, как уже было сказано выше, может быть как непрерывным, так и переменным. c^2c^2 are rods of metal or carbon, which are used to establish the electric circuit through the furnace, the said rods being inserted into holes in conductors c^3 (in contact with the socket-pieces c) и в печи, как показано.в

g - выпуск газа или пара, h - отверстие для отвода шлака и x - отверстие для манипулирования шихтой, причем указанные отверстия закрываются глиной или иным способом во время работы печи.

Я использую кокс или другую форму углерода в шихте между электродами с, причем указанный кокс находится в контакте с указанными электродами, так что обеспечивается полное раскаление.

Средство для изменения электродвижущей силы или величины тока в печи с изменяющимся сопротивлением шихты проиллюстрировано схемой, рис. 2. c^2 обозначают электроды в печи, как показано на рис. 1, а D - динамо-машину и T - ее выводы. E представляет собой цепь возбуждения. R_r - это сопротивления, а R_s - переключатель сопротивления, который приводится в действие для включения большего или меньшего сопротивления в точке R по мере уменьшения или увеличения сопротивления шихты в печи. Этот переключатель может приводиться в действие автоматически, и подходящим устройством для этой цели является регулятор тока, такой как описан в описании патента English Letters № 14,504 от 14 сентября 1889 г., выданного Уильяму Генри Дугласу и Томасу Хью Паркеру.



Рисунок 11. Макание спичек во Франции, около 1870 года. Рамку, на которой хранятся спички так, что один конец выступает снизу, опускают над кастрюлей с расплавленной серой. Затем покрытые серой спички опускают в фосфорную пасту. См. Рисунок 12. (Из Фигье, *"Мервейль де л'Индустриаль"*, том 3, 1874, стр. 575.)

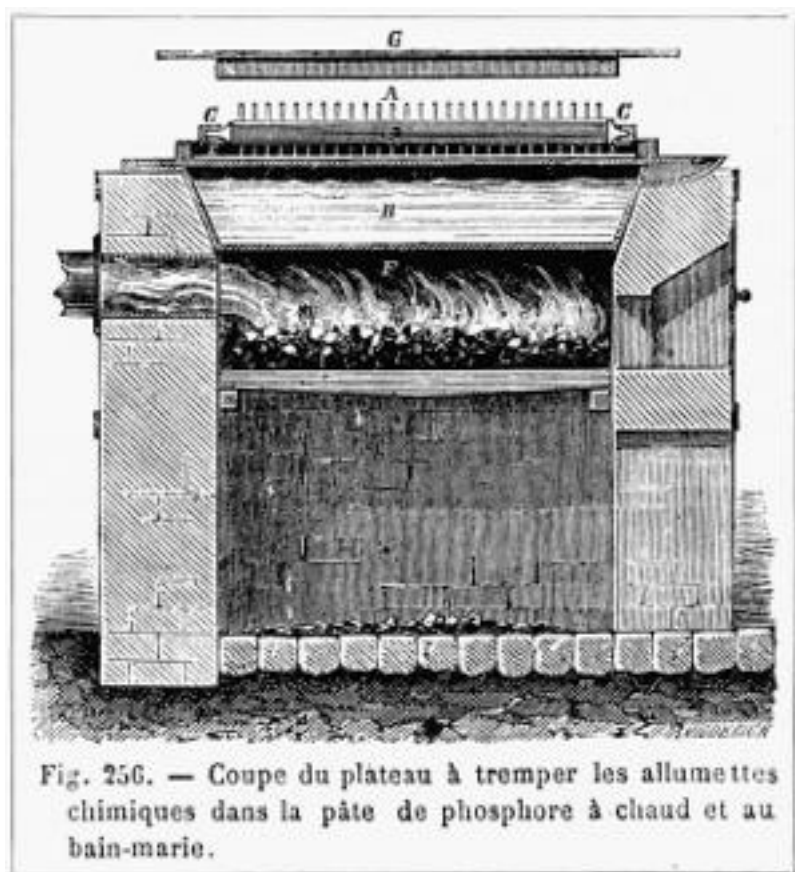


Рисунок 12. Форма для обмакивания спичек в фосфорную пасту, около 1870 года. Буквы на картинке следующие: А - спички; В - водяная баня; С - рамка; D - тарелка; Е - фосфорная паста; F - духовка. Фосфорная паста Беттгера 1842 года содержала 10 % фосфора, 25% сульфида сурьмы, 12,5% диоксида марганца, 15% желатина. Согласно Фигье (стр. 579), Р. Вагнер заменил диоксид марганца диоксидом свинца. (Из Фигье, том 3, 1874, стр. 576.)

В системе химии, сложившейся в первой половине 19 века, новое развитие можно охарактеризовать как поворот от неорганических фосфатов к органическим, от вещества минералов и сильных химических взаимодействий к компонентам, в которых фосфатные группы оставались в сочетании с углеродсодержащими веществами.

Фосфатиды и фосфагены

Важные соединения фосфора в организмах гораздо сложнее простых солей, которым Ницше приписывал такое влияние на характер человека. Задолго до того, как он написал, было известно, что фосфорная кислота соединяется не только с неорганическими основаниями с образованием солей, но и со спиртами со сложными эфирами. В середине 19 века Теофиль Жюст Пелузе (1807-1867) распространил эти знания на сложный эфир глицерина. Это оказалось важным в нескольких отношениях. Мишель Шеврель (1786-1889) показал, что глицерин содержится в жирах как вещество, которое выделяется в процессе варки мыла, когда жирные кислоты превращаются в их соли. То, что он имеет природу алкоголя, было продемонстрировано Марселлином Бертло. Вместо одной “спиртовой” гидроксильной группы,

ОН, такой как этанол (спирт брожения), или двух гидроксильных групп (таких как этиленгликоль), глицерин содержит три такие группы. Это был единственный “натуральный” алкоголь, известный в то время. То, что этот спирт соединится с фосфорной кислотой, можно было предсказать, но то, что сложный эфир, полученный Пелузе, все еще содержал свободные кислотные функции и образовывал водорастворимую соль бария, было новым опытом.

ALCOHOLIC FERMENTATION

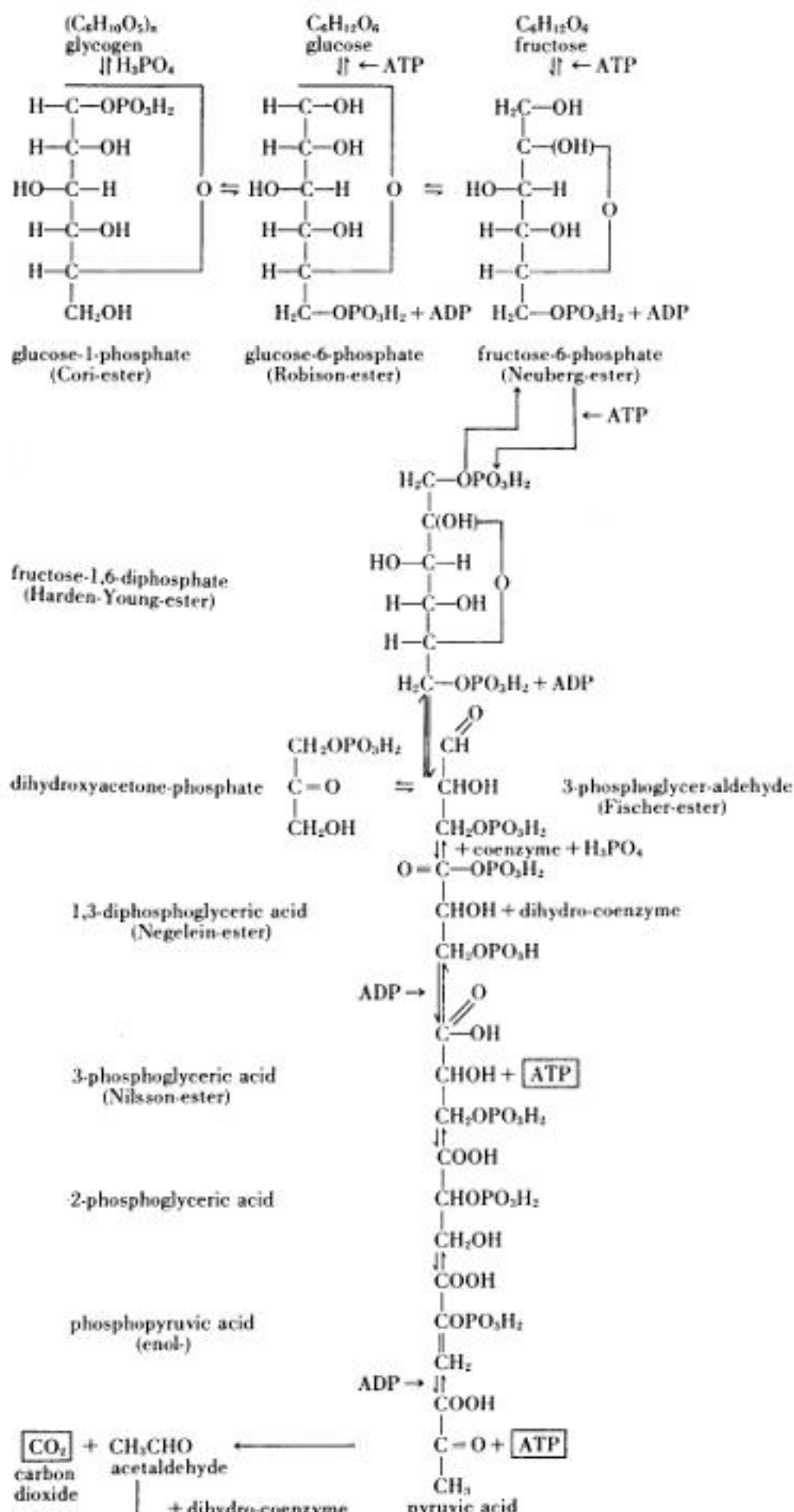
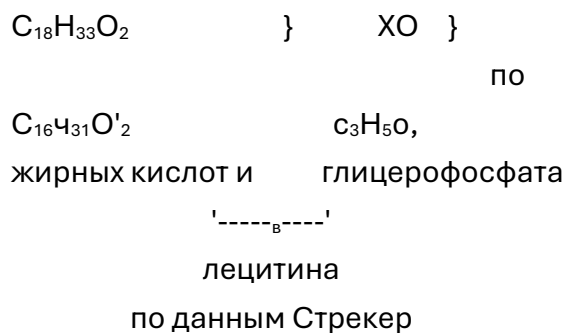
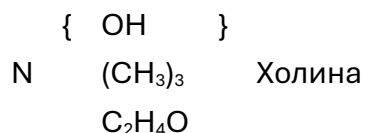
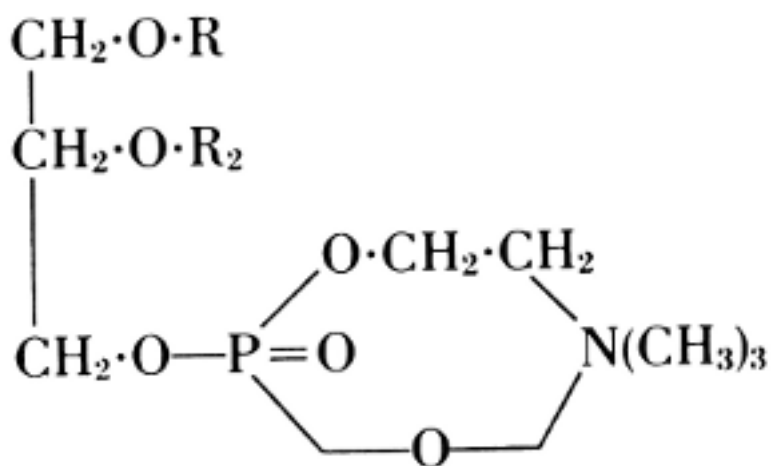


Рисунок 13. Обзор алкогольного брожения, 1951 год. “Хорошо известная схема алкогольного брожения” по Альберту Яну Клюверу (1888-1956), представленная перед Обществом химической промышленности в Королевском институте 7 марта 1951 года. В *химии и промышленности*, 1952, стр. 136 и далее, Клювер утверждает, что “... ферментация одной молекулы глюкозы неразрывно связана с образованием двух молекул аденозинтрифосфата (АТФ) из двух молекул аденозиндифосфата (АДФ)”.

Вскоре после того, как был получен этот опыт, он стал ценным для понимания химической природы нового вещества, выделенного из естественного органа. Это вещество было названо лецитином его первооткрывателем Николя Теодором Гобли[27] (1811-1876), потому что он получил его из яичного желтка (по-гречески, *лекидос*). Для экстракции он использовал эфир и спирт. Если бы вместо этого он использовал воду и минеральную кислоту, то обнаружил бы не лецитин, а только его компоненты. Когда Гобли и, чуть позже, Оскар Либрайх (1839-1908) подвергли лецитин обработке кипятком и кислотой, они разделили его на три части. Одним из них была глицерофосфорная кислота Пелуза, вторым - хорошо известная стеариновая кислота Шевреля, но третий был несколько загадочным. Это третье вещество было таким же, какое было замечено ранее, когда нервы подвергали экстракции кипящей водой и кислотой, и, следовательно, называлось нервным веществом или неврином. Адольф Фридрих Штрекер (1822-1871) установил идентичность этого нейрина с продуктом, который он выделил из желчи и который получил название холин. Адольфу Вюрцу (1817-1884) удалось синтезировать это вещество из окиси этилена, $\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2$ и триметиламин $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. [28] Таким образом, все три части были идентифицированы, и Стрекер объединил их, чтобы построить химическую формулу лецитина, глицерофосфорной кислоты в сочетании с жирной кислотой и с холином (гидратом нейрина).



Эта формула была не совсем правильной. Ричард Уиллштеттер показал, что между аминок группой и свободным кислотным остатком происходит внутренняя нейтрализация. Это выражено в его формуле лецитина 1918 года.



Лецитин (1918)

Когда целью было получить элементарный фосфор из органического материала, не имело значения, был ли он свежим или разложившимся. Для получения лецитина из яичного желтка и подобных материалов было важно использовать его в свежем виде. В противном случае ферменты разложили бы его. В ходе более поздней работы были выделены четыре фермента, которые специфически разлагают лецитин. Фермент А удаляет одну жирную кислоту и оставляет нетронутым сложный остаток, называемый лизолецитином. Фермент В атакует этот остаток и отщепляет от него оставшуюся группу жирных кислот, фермент С высвобождает из лецитина только холин, а фермент D открывает лецитин в сложноэфирной связи между глицерином и фосфорной кислотой. Это показано на следующей диаграмме.

Ферментативное расщепление лецитинов

Фермент	Подложка	Продукты
A	Лецитин	Лизолецитин и жирные кислоты.
„B	Лизолецитин	глицерофосфохолин и жирные кислоты.
C	Лецитином,	фосфатидной кислотой и холином.
D	Лецитин	фосфорилхолин и диглицерид.

В лецитине могут присутствовать несколько жирных кислот из различных источников: пальмитиновая и олеиновая кислоты, помимо стеариновой кислоты, которая поначалу считалась единственной. В другой группе экстрактов из головного мозга или нервной ткани вместо холина в лецитине обнаружен аминоэтанол $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ в лецитине. Варианты включают спирт, к которому присоединены жирные кислоты и холин фосфат, например, глицерин может быть заменен так называемым мясным сахаром, инозитолом, который имеет шесть гидроксильных групп в своей шестиугольной молекуле $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$

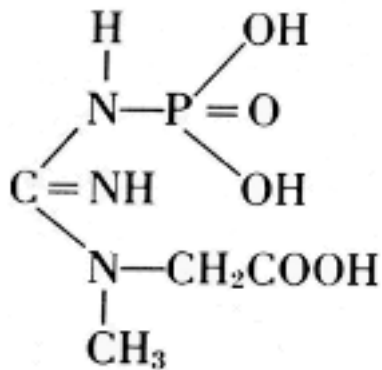


Рисунок 14.—Эдуард Бюхнер (1860-1917) получил Нобелевскую премию по химии за открытие бесклеточного брожения, первый шаг к выяснению роли фосфата в ферментации (1907).

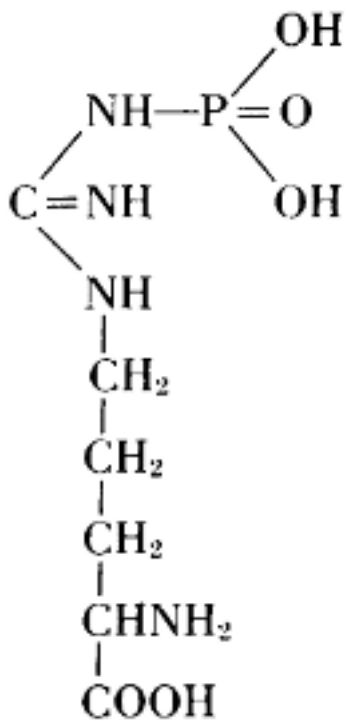
В целом сходное поведение этих фосфатсодержащих и жиросодержащих веществ было подчеркнуто Людвигом Тудичумом (1829-1901). Он придумал название фосфатиды для этой группы веществ, получаемых из семян и нервов.^[29] Особый интерес вызвала его работа о фосфатах в веществе головного мозга. Когда Уильям Крукс нарисовал свою весьма образную картину “эволюции” химических элементов, он включил в нее “фосфор для мозга, соль для моря, глину для твердой земли ...”^[30] Но фосфатиды встречаются во многих частях организмов, в бактериях, в листьях и корнях растений, в жире и тканях животных. И там, где обнаружены фосфатиды, есть также ферменты, которые специфически воздействуют на них. Они называются фосфатазами, что означает, что они расщепляют фосфатиды. Кроме того, присутствуют ферменты, которые переносят фосфатные группы из одного соединения в другое. Их больше в семенах с высоким содержанием жира, чем в семенах, содержащих больше крахмала, но даже картофель и апельсиновый сок содержат фосфатазы.^[31]

Таким образом, из фосфатидов образуется фосфорная кислота, и их также можно было бы назвать фосфагенами. Однако с 1926 года название фосфагены было зарезервировано для группы органических веществ, которые очень легко выделяют свою фосфорную кислоту. Связь

между фосфором и углеродом обеспечивается кислородом в фосфатидах и азотом в фосфагенах. У позвоночных основой для фосфорной кислоты является креатин, тогда как у беспозвоночных вместо него есть аргинин.



Креатинфосфат



Аргининфосфат

Нуклеин и нуклеиновые кислоты

Все части организма необходимы для жизни. Только имея это в виду, имеет смысл говорить, что наиболее важной частью клетки является ее ядро. Из ядер клеток гноя и спермы лосося Иоганн Фридрих Мишер (1811-1887) получил своеобразное вещество, которое он назвал нуклеином (1868). Содержание фосфатов в нем было легко обнаружено, но для определения точных пропорций и природы других компонентов потребовались специальные методы отделения от фосфатидов и других белков. Было трудно разработать такие методы в то время, когда мало что было известно о свойствах, и особенно о стабильности, нуклеина. Для получения нуклеина из дрожжевых клеток Феликс Хоппе-Сейлер (1825-1895) описал следующие детали: Дрожжи

диспергируют в воде для извлечения растворимых веществ, таких как соли или сахара. Через несколько часов нерастворимый материал отделяют, еще раз промывают водой, а затем экстрагируют очень разбавленным раствором гидроксида натрия. Слабощелочной раствор, освобожденный от нерастворимых остатков, медленно добавляют к слабой соляной кислоте. Образуется осадок, который отделяют фильтрованием, промывают разбавленной кислотой, затем холодным спиртом и, наконец, экстрагируют кипячением спирта. Высушенный остаток представляет собой нуклеин.^[32] В нем содержится шесть процентов фосфора. Немного больше промывки водой, чуть более длительная обработка кислотой или спиртом дают продукты с меньшим содержанием фосфора. Потребовалось множество экспериментальных вариаций, чтобы разработать процедуру, которая приводит к очистке без изменения природного вещества.

Это было также верно для методов химического разложения, выполняемых с целью нахождения компонентов нуклеинов в их наивысшем состоянии естественной сложности. Например, было выяснено, что особый вид углеводов, присутствующих в нуклеинах, очень восприимчив к изменениям в условиях гидролиза кислотами. Таким образом, Феб Аарон Теодор Левин (1869-1940) использовал переваривание пищи живым организмом. Совместно с Э. С. Лондоном он вводил раствор нуклеиновой кислоты, например, в желудочно-кишечный сегмент собаки через желудочный свищ и выводил продукт переваривания через кишечный свищ. К счастью, продукты, полученные в результате такого разложения, сами по себе не были новыми. Углевод в этой нуклеиновой кислоте оказался идентичным D-рибозе, которую Эмиль Фишер искусственно получил из арабинозы и назвал рибозой, чтобы указать на это родство (1891). Азотистые продукты распада были идентичны веществам, ранее полученным в ходе длительного исследования мочевой кислоты. В ходе этого исследования Эмиль Фишер установил, что мочевая кислота и ряд ее производных имеют элементарный каркас того, что он назвал “чистой мочевой кислотой”, сокращенно пурином. Благодаря работе Адольфа Байера о барбитуровой кислоте стало известно о пиримидине и его производных.



Рисунок 15.—Альбрехт Коссель (1853-1927) получил Нобелевскую премию по медицине и физиологии в 1910 году за свою работу о нуклеиновых веществах, содержащих большое количество фосфора. Химические связи этого фосфора в молекулах нуклеиновых веществ были определены в более поздней работе. (Фото предоставлено Национальной медицинской библиотекой, Вашингтон, Округ Колумбия)

Исходя из этих результатов, а также из того, что Освальд Шмидеберг (1838-1921) установил относительно присутствия четырех фосфатных групп в молекуле (1899), Роберт Фельген (1884-1955) построил следующую схему нуклеиновой кислоты. Формула Фельгена от 1918 года такова:

Фосфорная кислота—Углевод—Гуанин

Фосфорная кислота—Углевод—Цитозин

Фосфорная кислота—Углевод—Тимин

Фосфорная кислота—Углевод—Аденин

Из четырех основных компонентов справа тимин содержится в нуклеиновой кислоте вилочковой железы. Дрожжи содержат вместо этого урацил. Разница между этими двумя основаниями заключается в одной метильной группе: тимин представляет собой 5-метилурацил. Во всех этих основных веществах структура мочевины



\
NH₂

участвует, и они образуют пары окисленного и восстановленного состояний:

Пурин

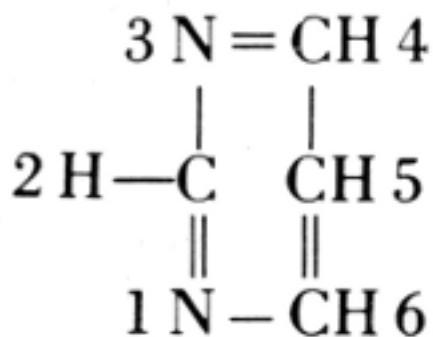
Пиримидин

(восстановленный) Аденин

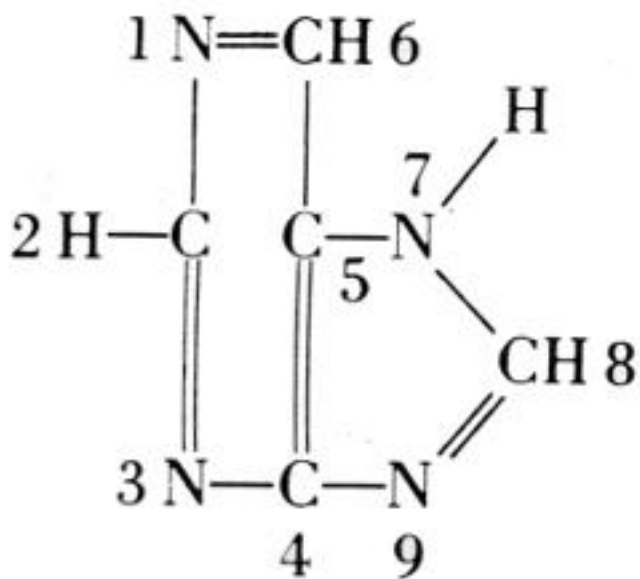
+ (окисленный) Тимин

(окисленный) Гуанин

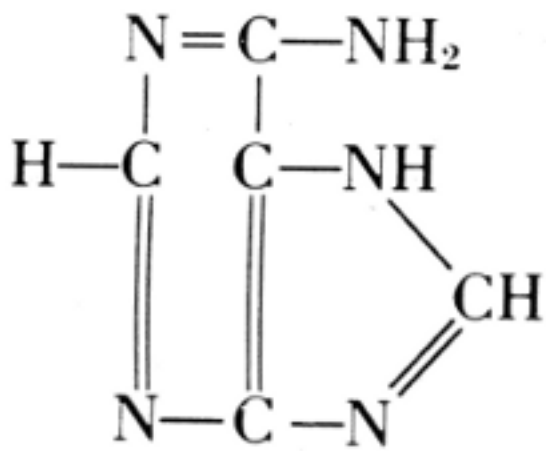
+ (восстановленный) Цитозин



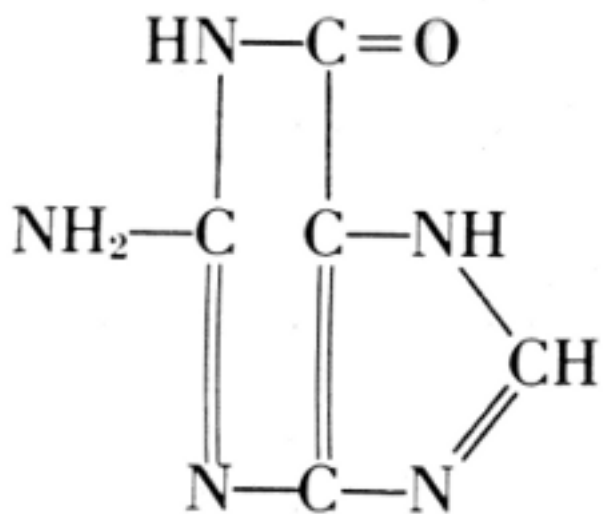
Пиримидин



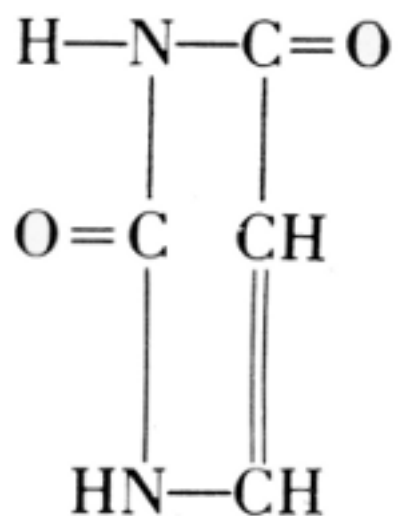
Пуриновый



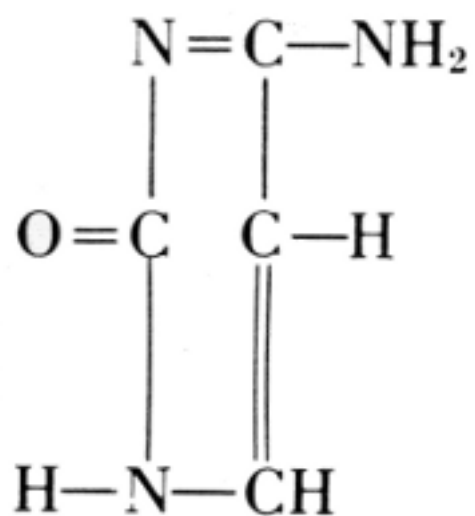
Аденин



Гуанин

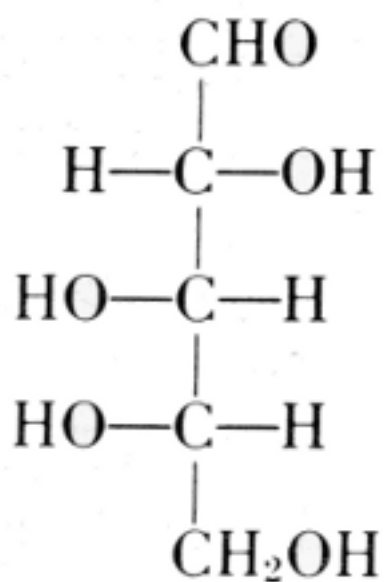


Урацил

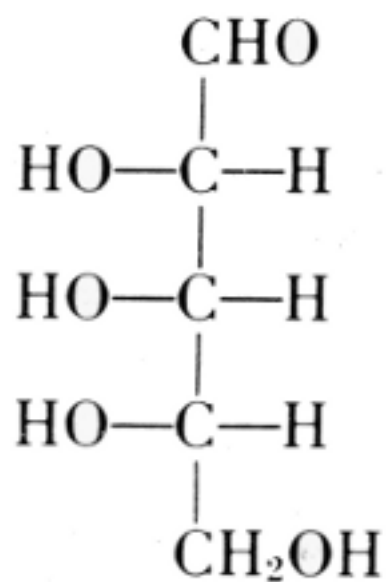


Цитозин

Углеводом является рибоза или дезоксирибоза.

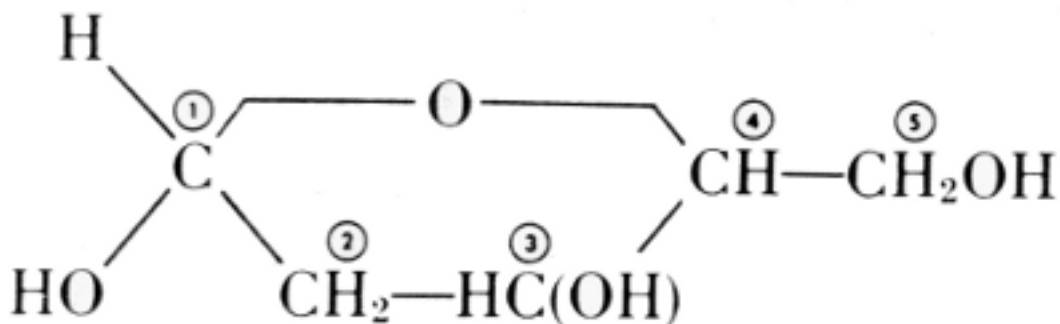


Арабиноза



l-рибоза

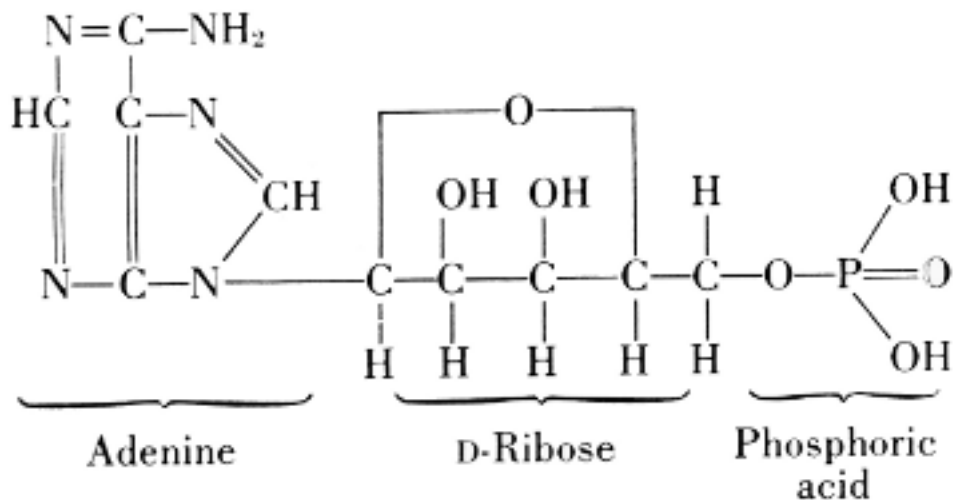
Фишер и Пилоты, 1891



Дезоксирибоза

Точное положение фосфорной кислоты было установлено после длительной работы и подтверждено синтезом.[33]

Соединение аденина, рибозы и фосфорной кислоты было обнаружено в дрожжах, крови и в скелетных мышцах млекопитающих. Из 100 граммов такой мышцы было выделено 0,35-0,40 грамма этого соединения. Если мышца находится в состоянии покоя, соединение содержит три молекулы фосфорной кислоты, связанные атомами кислорода. Он был назван аденозинтрифосфатом или аденилтрифосфорной кислотой,[34] обычно сокращается символом АТФ. Он очень легко высвобождает одну группу фосфорной кислоты и переходит в дифосфат, АДФ, но он также может терять 2 Р-группы в виде пирогосфорной кислоты и оставлять монофосфат, АМФ.



Отто Мейерхоф считал это изменение АТФ основным источником энергии при сокращении мышц.[35] Также были обнаружены соответствующие производные гуанина, цитозина и урацила, которые активны во временном переносе групп фосфорной кислоты в биологических процессах.

Таким образом, изучение органических фосфатов продвинулось от сравнительно простых сложных эфиров, связанных с жировыми веществами организмов, к белкам и ядерным веществам клетки. Пропорциональное количество фосфора в первых было больше, чем во

вторых;однако фактическая важность и функция в жизни организмов измеряется не количеством, а определяется особой природой соединений.



Рисунок 16.—Отто Мейерхоф (1884-1951) получил половину Нобелевской премии по медицине и физиологии в 1922 году за открытие метаболизма молочной кислоты в мышцах, который включает действие фосфатов, особенно аденозиндифосфатов. *(Фото предоставлено Национальной медицинской библиотекой, Вашингтон, Округ Колумбия)*

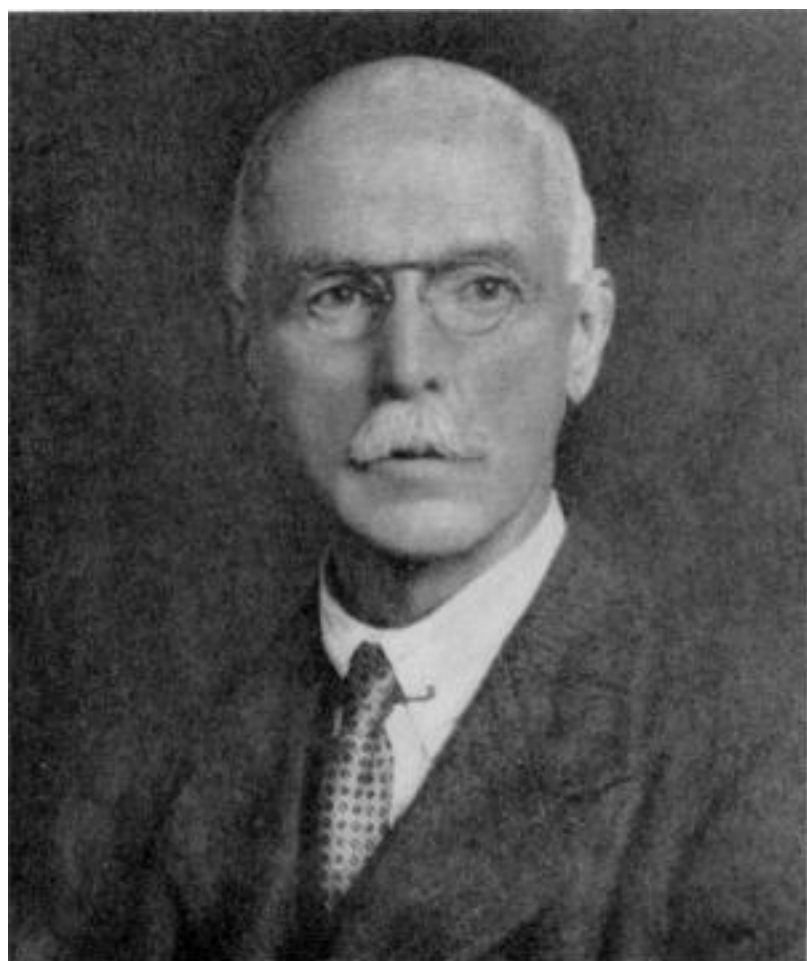




Рисунок 17. — Артур Харден (1865-1940), слева, и Ганс А. С. фон Эйлер-Хелпин (р. 1875), справа, разделили Нобелевскую премию по химии в 1929 году. Харден получил эту награду за свои исследования в области ферментации, которые показали влияние фосфата, в частности, на образование гексозодифосфата. Эйлер-Хелпин получил свою награду за исследования в области ферментации. Он обнаружил кофермент А, который представляет собой нуклеотид, содержащий фосфорную кислоту.

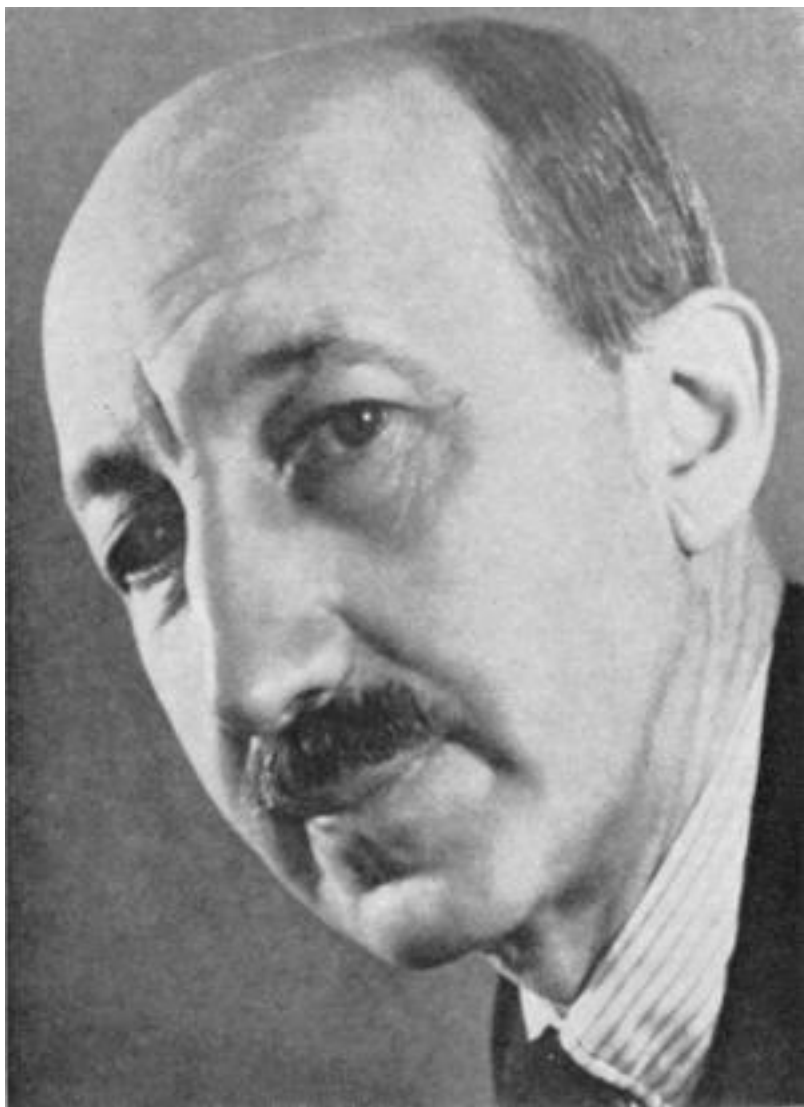


Рисунок 18.—Джордж де Хевези (р. 1885) получил Нобелевскую премию по химии в 1943 году за свои исследования с изотопными индикаторными элементами, в частности с радиофосфором массой 32 (обычный фосфор равен 31).





Рисунок 19. — Карл Ф. Кори (р. 1896) и его жена Герт Т. Кори (1896-1957) получили часть Нобелевской премии по медицине и физиологии в 1947 году за исследование превращения гликогена. В ходе этого исследования они определили глюкозо-1-фосфат, который сейчас обычно называют “эфиром кориандра”, и его функцию в цикле гликогена. *(Фото предоставлено Национальной медицинской библиотекой, Вашингтон, Округ Колумбия)*

Изучение этой функции является новейшим этапом в истории фосфора и представляет собой кульминацию предыдущих усилий. Этот новейший этап возник в результате случайного открытия, касающегося одной из старейших органохимических отраслей промышленности - производства спирта путем ферментирующего воздействия дрожжей на сахар. Был обнаружен переход углеводов через фосфатные соединения в конечные продукты процесса ферментации, и постепенно это стало своего рода моделью для множества биологических процессов.

Таким образом, было установлено, что определенные фосфаты необходимы для жизни. И наоборот, неправильный вид фосфатов может уничтожить жизнь. В результате важной частью нового этапа в истории фосфора стало изучение и применение фосфорных соединений— антибиотиков.

Фосфаты в биологических процессах

Первое указание на то, что фосфор важен для жизни, пришло из опыта того, что растения усваивают его из веществ, содержащихся в почве. Они включают его в состав своего организма. Что делает фосфор настолько важным, что они не могут расти без него? Следующим открытием стало то, что животные получают его из растительной пищи. Затем он обнаруживается в костях, жировой и нервной тканях, во всех клетках и особенно в ядрах клеток. Каковы его функции там?

Ответы на подобные вопросы были получены на основе изучения давно известного процесса превращения дрожжами углеводов в углекислый газ и спирт. Все началось с открытия Эдуарда Бюхнера в 1890 году, что ферментация производится препаратом из дрожжей, в котором удалены все живые клетки. Когда дрожжи измельчены и отжаты, сок все еще обладает способностью вызывать брожение.

Странно, но во многом характерно для научного процесса, что "загадка" наличия фосфора в жизни была решена путем первого устранения жизни. При таких "безжизненных" брожениях Артур Харден обнаружил, что превращение сахара начинается с образования гексозофосфата (1904). Оказалось, что "закваска" дрожжей, называемая зимазой, представляет собой смесь нескольких ферментов. Ганс фон Эйлер-Хелпин выделил одну часть зимазы, которая остается активной даже после нагревания ее раствора до температуры кипения. Из 1 килограмма дрожжей он получил 20 миллиграммов этого термостабильного фермента, который он назвал козимазой и идентифицировал как нуклеотид, состоящий из пурина, сахара и фосфорной кислоты.^[36] В годы между двумя мировыми войнами зимаза была дополнительно расщеплена на большее количество ферментов, один из которых - кофермент I, который, как было показано, представляет собой АДФ, связанный с другой молекулой рибозы, присоединенной к амиду никотиновой кислоты, или дифосфопиридиновому нуклеотиду:

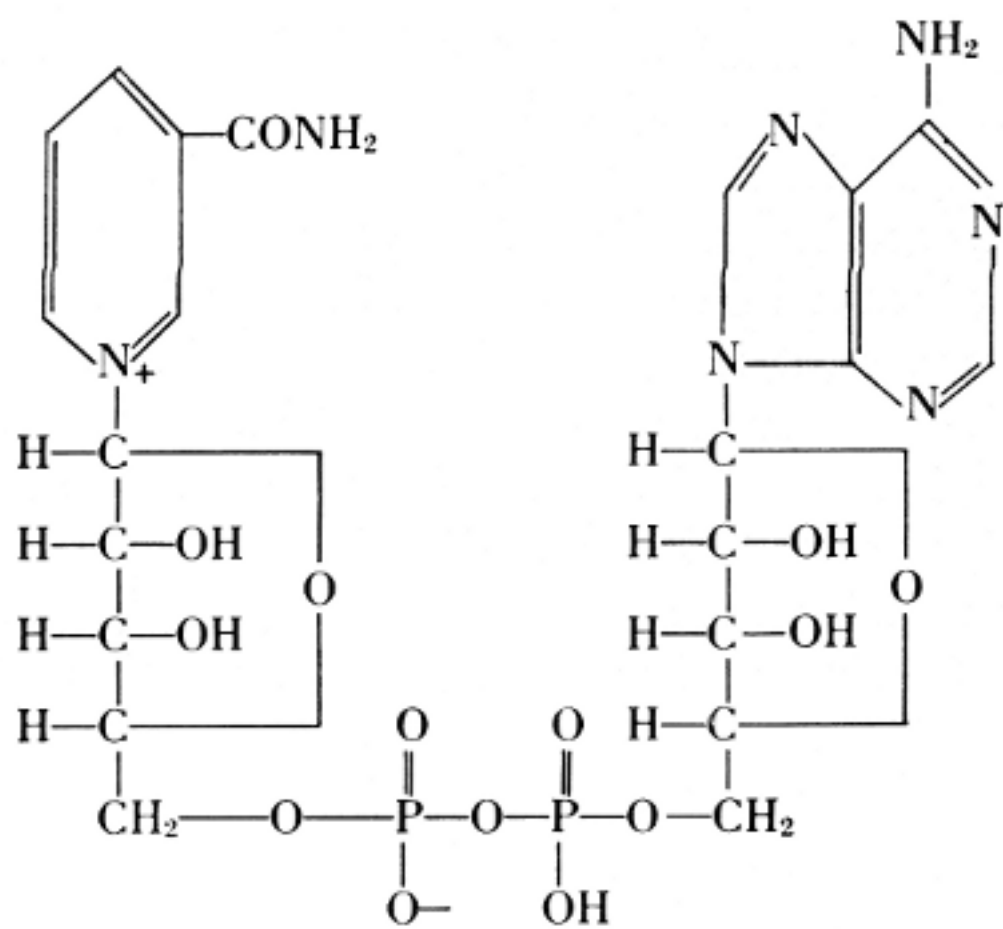




Рисунок 20.—Фриц А. Липманн (р. 1899) разделил с Хансом Адольфом Кребсом Нобелевскую премию по медицине и физиологии в 1953 году за работу над коферментом А. Он открыл ацетилфосфат как вещество в бактериях, которое переводит фосфат в адениловую кислоту.



Рисунок 21.—Александр Р. Тодд (р. 1907) получил Нобелевскую премию по химии в 1957 году за свои исследования нуклеотидов. Он определил положение фосфатных групп в молекуле и подтвердил это синтезом динуклеотидфосфатов.

Его функция связана с переносом водорода между промежуточными продуктами, образующимися с помощью фосфатпереносящих ферментов. Ферментация протекает посредством каскада процессов, в которых фосфатные группы перемещаются взад и вперед, и важную роль играет равновесие между АТФ и АДФ.

Многие ферменты тесно связаны с витаминами. Таким образом, кокарбоксилаза А, которая принимает участие в отделении углекислого газа от промежуточного продукта ферментации, является фосфатом витамина В₁. Другие витамины группы В содержат фосфатные группы, например, группы В₂ и В₆, а в В₁₂ один отдельный фосфат образует мостик в большой молекуле, содержащей один атом кобальта: C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄РСо. Образование витамина А из каротина происходит под влиянием АТФ.

Первые стадии ферментации подобны стадиям дыхания, которое заканчивается выделением углекислого газа и воды. Эти два вещества необходимы для обратного процесса фотосинтеза.

Когда светпоглощается хлорофиллом зеленых растений, одной из начальных реакций является перенос водорода из воды в трифосфопиридиновый нуклеотид, который позже восстанавливает содержание углекислого газа. Под влиянием АТФ синтезируется фосfogлицириновая кислота, которая в дальнейшем превращается из углеводов фосфатов в сахара-гексозы и, наконец, в крахмал. Во многих крахмалистых фруктах небольшая доля фосфата остается прикрепленной к конечному продукту.

Синтез белков находится под контролем дезоксирибонуклеиновой кислоты или рибонуклеиновой кислоты, сокращенно обозначаемой символами ДНК и РНК. Гены в ядре являются частями гигантской молекулы ДНК. РНК является универсальным компонентом всех живых клеток. Там, где синтез белка интенсивен, содержание РНК высокое. Таким образом, прядильные железы шелкопряда необычайно богаты РНК.[37]

В своих исследованиях радиоактивного изотопа P^{32} Джордж де Хевеси получил некоторое представление об удивительной подвижности фосфатов в организмах: "Фосфатный радикал, поступающий с пищей, может сначала участвовать в фосфорилировании глюкозы в слизистой оболочке кишечника, вскоре после этого поступать в кровоток в виде свободного фосфата, проникать в красные тельца, соединяться с молекулой аденозинтрифосфорной кислоты, участвовать в гликолитическом процессе, происходящем в тельцах, возвращаться в кровоток, проникать в клетки печени, участвовать в образовании белка ". молекула фосфатида через короткий промежуток времени попадает в кровоток в таком виде, проникает в селезенку и через некоторое время покидает этот орган в составе лимфоцита. Мы можем снова встретить фосфатный радикал в качестве составной части плазмы, из которой он может попасть в скелет ".[38] За последние 30 лет было добавлено многое, чтобы дополнить эту картину во многих деталях и распространить ее на другие биохимические процессы, включая даже изменения пигментов в сетчатке в процессе зрения или при преобразовании химической энергии в свет бактериями и насекомыми.

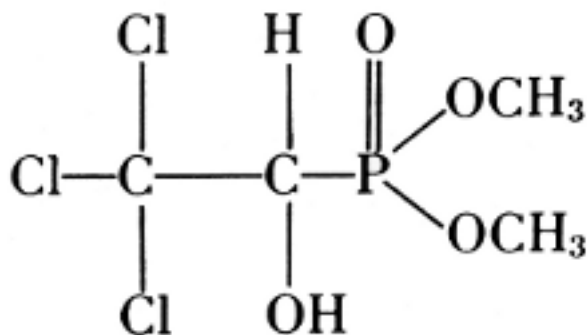
Лекарства и яды

В хрупком балансе этих процессов могут возникнуть нарушения, которые можно устранить с помощью специальных фосфатсодержащих лекарственных средств. Таким образом, аденозинфосфат был рекомендован при стенокардии грудной клетки и продавался под торговыми названиями, такими как сарколит, или в составе соединений, называемых ангиолизин. Значительное количество физиологически активных органических фосфатов можно найти в патентной литературе.[39] Дрожжи сами по себе считаются ценной пищевой добавкой.

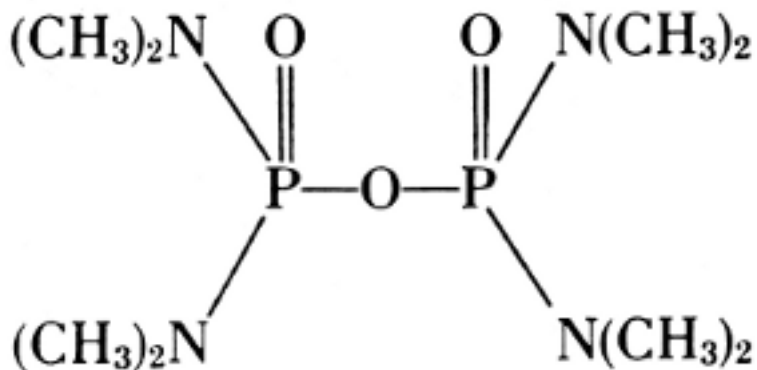
С другой стороны, существуют фосфатные соединения, которые действуют как яды. Одна группа таких соединений была открыта в 1929 году У. Ланге, который писал: "Представляет интерес сильное действие монофторфосфатных эфиров на организм человека - эффект производится в очень малых количествах".[40] С тех пор диизопропилфторфосфат стал потенциальным средством для ведения химической войны. Он инактивирует фермент, который контролирует передачу нервных импульсов к мышцам, - ацетилхолин эстеразу.

Органические эфиры фосфорных кислот используются в качестве инсектицидов.

Гексаэтилэфир тетрафосфорной кислоты, полученный Герхардом Шредером нагреванием триэтилфосфата с оксихлоридом фосфора,[\[41\]](#) на самом деле содержит тетраэтилпирофосфат (ТЭПП) среди прочих. Диптерекс Байера, диметиловый эфир 2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтилфосфоната, был модифицирован до диметил-2,2-дихлорвинилфосфата и особенно активен против восточной плодовой мушки.[\[42\]](#)



Bayer's L 13/59
(Диптерекс)



Октаметилпирофосфорамида
Шрадана





Рисунок 22.—Артур Корнберг (р. 1918) и Северо Очоа (р. 1905) разделили Нобелевскую премию по медицине и физиологии в 1959 году. Корнберг получил его за исследования по биологическому синтезу дезоксирибонуклеиновой кислоты. В частности, он обнаружил, что для ферментативного синтеза должны присутствовать четыре трифосфатных компонента и небольшое количество конечного продукта в качестве “шаблона”. Очоа получил свою долю премии за исследования в области рибонуклеиновой кислоты и дезоксирибонуклеиновой кислоты. В частности, Очоа синтезировал полирибонуклеотиды и использовал радиоактивный изотоп P^{32} . Было обнаружено, что синтетические полирибонуклеотиды во всем напоминают природные вещества.



Рисунок 23.—Мелвин Кэлвин (р. 1911) получил Нобелевскую премию по химии в 1961 году за свои исследования в области фотосинтеза, в которых он определил функцию фосfogлицериновой кислоты как промежуточного звена в синтезе углеводов из углекислого газа и воды зелеными растениями.

История фосфора, начавшаяся 300 лет назад, приобрела новое значение в этом столетии. В это внесли свой вклад многие ученые: 13 из них получили Нобелевские премии за работы, непосредственно касающиеся химического и биологического значения соединений фосфора. В хронологическом порядке это: Эдуард Бюхнер, Альбрехт Коссель, Отто Мейерхоф, Артур Харден, Ганс фон Эйлер-Хелпин, Джордж деХевези, Карл Ф. Кори, Гerti Т. Кори, Фриц Липманн, лорд Александр Тодд, Артур Корнберг, Северо Очоа и Мелвин Кэлвин. Разработчики промышленного производства и коммерческого использования фосфатных соединений получили и другие награды.

Некоторое представление о продолжающемся росте в этой области[43] можно составить из следующих данных.

Фосфатная порода

ежегодно “продается или используется производителем” в Соединенных Штатах в миллионах длинномерных тонн (2240 фунтов)

1880 0,2

1890 0,5

1900 1,5

1910	2,655
1920	4,104
1930	3,926
1940	4,003
1945	5,807
1950	11,114
1955	12,265
1955	(в мире: около 56)
1960	17,202
1962	19,060

Источники: Бюро переписи населения США. *Историческая статистика Соединенных Штатов, 1789-1945* (1949); *Статистический справочник Соединенных Штатов*.

Элементарный фосфор

ежегодно производится в Соединенных Штатах небольшими тоннами (2000 фунтов)

1939	43,000
1944	85,679
1950	153,233
1956	312,200
1958	335,750
1959	366,350
1960	409,096
1961	430,617
1962	451,970

Источник: Министерство торговли США.

СНОСКИ:

[1] Вильгельм Хомберг, *Академия воспоминаний, 1666-1699* (Париж, 1730), том 10, под датой 30 апреля 1692 г., стр. 57-61.

[2] Фортуньо Лицетус, *Литиофосфористый сив из лапида Бонониенси* (Венеция, 1640).

[3] Цитируется в книге Питера Джозефа Маккера *"Химический Вертербух"*, 2-е изд. (Лейпциг: Вайдман, 1789), том 4, стр. 508, сноска "с" как "Клетвич (de phosph. liqu. et solid. 1689, Фес. II)".

[4] Фердинанд Хефер, *История Химии* (Париж, 1843), том 1, стр. 339.

[5] G. W. von Leibniz, *Mémoires Académie* (Paris, 1682); *Akademie der Wissenschaften, Miscellanea Berolinensia* (Berlin, 1710), vol. 1, p. 91.

- [6] Жан Хелло, *Воспоминания Академии 1737 г.* (Париж, 1766), под датой 13 ноября 1737 г., стр. 342-378.
- [7] Macquer, указ. соч. (сноска 3), стр. 551.
- [8] A. S. Marggraf, *Akademie der Wissenschaften, Miscellanea Berolinensia* (Berlin, 1743), vol. 7, 342 ff.; see also Wilhelm Ostwald *Klassiker der Exakten Naturwissenschaften* (Leipzig: Engelmann, 1913), no. 187.
- [9] Г. Ханкевиц, [Ханквиц], *Философские труды Лондонского королевского общества*, 1724-1734, сокращенное (Лондон, 1809), том 7, стр. 596-602.
- [10] Antoine Laurent Lavoisier, "Sur la Combustion du Phosphore de Kunckel, Et sur la nature de l'acide qui resulte de cette Combustion," *Mémoires Académie 1777*, (Paris, 1780), pp. 65-78.
- [11] Гайтон де Морво и другие, *Метод химической номенклатуры*, Предложение М. де Морво, Лавуазье, Бертоле и де Фуркруа (Париж, 1787), фото 9.
- [12] Macquer, указ. соч. (сноска 3), стр. 513.
- [13] Мари Боас, *Роберт Бойль и химия семнадцатого века* (Нью-Йорк: издательство Кембриджского университета, 1958), стр. 226; см. также Уиндхэм Майлз, "История Phosphorus Elementarius доктора Брэнда", *Химический журнал вооруженных сил* (ноябрь-декабрь 1958), стр. 25.
- [14] Арчибальд Клоу и Нэн Л. Клоу, *Химическая революция* (Лондон: Batchworth Press, 1952), стр. 451.
- [15] Émile Kopp, *Comptes-rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris* (1844), vol. 18, p. 871; Wilhelm Hittorf, *Annalen der Chemie und Pharmazie*, suppl. to vol. 4, p. 37; Anton Schrötter, *Annales de Chimie et de Physique*, series 3, vol. 24 (1848), p. 406; see also Schrötter's report on "Phosphor und Zündwaaren" in A. W. von Hofmann, *Bericht über die Entwicklung der Chemischen Industrie* (Braunschweig: Vieweg, 1875), pp. 219-246.
- [16] Р. Глаубер, *Фурни Новой философии* (Амстердам, 1649), том 2, стр. 12 и далее.
- [17] Герман Шеленц, *Справочник по фармации* (Берлин: Springer, 1904), стр. 598.
- [18] Ж. Персонн, *Comptes-rendus ...*, Париж (1869), том 68, стр. 543-546.
- [19] А. Вурц, *Словарь Химии* (Париж, 1876), том 2, часть 2, стр. 951.
- [20] Karl W. Scheele, *Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen*, edit. A. E. Nordenskiöld (Stockholm: Norstedt, 1892), pp. 38, 144.
- [21] Дж. Дж. Берцелиус, *Лербух*, перевод Ф. Велера (Дрезден, 1827), том 3, часть 1, стр. 96.
- [22] Томас Грэм, *Философские труды Лондонского королевского общества* (1833), стр. 253-284.
- [23] "Анналы фармации" Юстуса Либиха (1838), том 26, стр. 113 и далее.
- [24] А. Вурц, *Анналы химии и телосложения*, серия 3, том 16 (1846), стр. 190.

- [25] Кэрролл Д. Райт, *Фосфатная промышленность в Соединенных Штатах*, шестой специальный доклад Комиссара труда (Вашингтон, 1893).
- [26] J. Stoklasa, *Biochemischer Kreislauf des Phosphat-Ions im Boden, Centralblatt für Bakteriologie ...* (Йена: Фишер, 22 марта 1911 г.), том 29, № 15-19.
- [27] Н. Т. Гобли, *Comptes-rendus ...*, Париж (1845), том 21, стр. 718.
- [28] А. Вурц, *Comptes-rendus ...*, Париж (1868), том 66, стр. 772.
- [29] L. Thudichum, *Die chemische Constitution des Gehirns des Menschen und der Tiere* (1901); see also H. Wittcoff, *The Phosphatides* (New York: Reinhold, 1951).
- [30] Уильям Крукс, *Британская ассоциация содействия развитию науки, отчеты* (1887), с. Б, стр. 573.
- [31] Ж. Э. Куртуа и А. Лино, *Прогресс в химии органических натуральных продуктов*, под ред. Л. Цехмейстера (Вена: Springer Verlag, 1961), том 19, стр. 316-373.
- [32] A. Wurt, *Dictionnaire de Chimie*, supp. part 2, [n.d.] p. 1087; A. Kossel, *Zeitschrift für physiologische Chemie*, series 3 (1879), p. 284.
- [33] Александр Тодд, *лауреат Нобелевской премии за 1957 год* (Стокгольм).
- [34] Ганс фон Эйлер-Хелпин, *лауреат Нобелевской премии 1929 года* (Стокгольм).
- [35] О. Мейерхоф и Э. Лундсгаард, *Naturwissenschaften* (Берлин, 1930), том 18, стр. 330, 787.
- [36] К. Ломанн, *Naturwissenschaften* (Берлин, 1929), том 17, стр. 624; К. Х. Фиске и Ю. Суббароу, *Наука* (Вашингтон, 1929), том 70, стр. 381 и далее.
- [37] J. Brachet, *Scientia, Revista di Scienza* (1960), том 95, стр. 119.
- [38] Джордж де Хевези, *лауреат Нобелевской премии за 1940 год* (Стокгольм). См. также Эдуард Фарбер, *Лауреаты Нобелевской премии по химии*, 2-е изд. (Нью-Йорк: Шуман, 1963), стр. 179.
- [39] См., например, *Chemical Week*, том 77 (3 сентября 1955 г.), стр. 79 ; J. Bolle, *Химия и промышленность* (1960), том 83, стр. 252.
- [40] W. Lange, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (Berlin, 1929), vol. 62, p. 793; vol. 65 (1932), p. 1598.
- [41] Герхард Шрейдер, патент США 2,336,302 от 1943 года (приоритет в Германии, 1938); С. А. Холл и М. Якобсон, *Промышленная и инженерная химия* (1943), том 40, стр. 694.
- [42] А. М. Матцен и другие, *Журнал сельского хозяйства и пищевой химии* (1955), том 3, стр. 319.
- [43] Джон Б. Ван Вазер, *Фосфор и его соединения*, 2 тома. (том 1, химия; том 2 Технология, биологические функции и приложения), Нью-Йорк: Interscience, 1958, 1961.
-

ТИПОГРАФИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА США: 1965 г.

Выставлен на продажу Суперинтендантом документов, Типография правительства США, Вашингтон, Округ Колумбия, 20402—Цена 25 центов

Примечания переписчика

Были исправлены следующие типографские ошибки:

Page 180 “*Abfällen*, Vieweg, Braunschweig,” - had “Viewig”.

Страница 188 “провода *d* от динамо-машины D” - было написано “dynano”.

Страница 191 “фосфаты прикреплены, например” - было “прикреплены, Для”.

Страница 192 “Но фосфатиды встречаются” - имел место “фосфатидный сокур”.

Страница 193 “нуклеиновая кислота из тимуса” - имела “нуклеидную”.

Страница 199 “ацетилхолинэстераза”. - было “ацетилхолин”.

Страница 200 “Джордж де Хевези, Карл Ф. Кори”, - после Хевези добавлена запятая.

Сноска 39: “См., например, *chemical Week*, том. 77” - было “См., например”

Запись в указателе: “Ган, Иоганн Готлиб, 182” - было “Ган”

Написание слова “Бертолле” [Клод Луи Бертолле] соответствует приведенному на оригинальном титульном листе работы, на которую дана ссылка в этой статье.

Сохранена непоследовательная расстановка переносов в названиях химических веществ.